This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

33.67.1
1.2. $9.00
Chem 468.46

Lowigs Repertorium of organic Chemistry. The matter of it is included in this work

CHEMIE

DER

ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

VON

(Jacob)
CARL LÖWIG,
Dr. DER MEDIZIN UND PHILOSOPHIE, PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT
ZU ZÜRICH.

ERSTER BAND.

Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

BRAUNSCHWEIG,
VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1846.

Chem 468.46

Meinem

hochgeehrten Freunde

E. MITSCHERLICH.

1849, July 20
2 vols $9.00
Donation Fund

Vorrede.

Während der wenigen Jahre, welche seit dem Erscheinen der ersten Auflage meiner organischen Chemie verflossen sind, hat sich, durch die grosse Thätigkeit, mit welcher fortwährend das Gebiet der organischen Chemie nach allen Richtungen bearbeitet wurde, das Material für dieselbe auf eine überraschende Weise vermehrt, und es wäre kaum möglich, sich in den Specialitäten zurecht zu finden, wenn nicht in dem Verhältniss, als sich die Thatsachen häufen, immer deutlicher das wissenschaftliche Band, welches dieselben umschlingt, erkenntlich würde. Aber der hohe Gewinn gründlich durchgeführter Specialuntersuchungen besteht gerade darin, dass sie immer mehr dazu beitragen, im Einzelnen das Allgemeine und im Allgemeinen das Specielle wieder zu erkennen, und dadurch möglich machen, vom allgemeinen Standpunkte Ordnung und Uebersichtlichkeit in die Menge der Thatsachen zu bringen.

Die complicirten Verhältnisse, welche die organischen Verbindungen in Beziehung ihrer Zusammensetzung darbieten, so wie die zahlreichen Produkte, in welche derselbe Körper durch mannigfache Einwirkungen zerfallen kann, lassen, je nach dem Gesichtspunkte, aus dem dieselben betrachtet werden, verschiedene Erklärungen zu, für deren jede oft gleich viele Gründe geltend gemacht werden können. Diess führt natürlich zu verschiedenen theoretischen Ansichten, und ist die Ursache, dass über die

Prinzipien, nach welchen die organischen Verbindungen geordnet werden sollen, die Chemiker nicht übereinstimmen. Diese verschiedenen Meinungen können, wenn sie den thatsächlichen Boden nicht verlassen, nicht einseitig nur gewisse Verhältnisse berücksichtigen, und sich nicht in das Reich der reinen Hypothese verlieren, sehr gut neben einander bestehen; und es kann nicht geläugnet werden, dass gerade diese verschiedenen Auffassungsweisen die für die Wissenschaft wichtigsten Untersuchungen hervorgerufen haben.

Wenn ich bei der Ausarbeitung der zweiten Auflage der organischen Chemie die Theorie der zusammengesetzten Radicale, wie sie zuerst von *Berzelius* aufgestellt worden, zum leitenden Prinzip gewählt habe, so geschah es, weil ich, nach sorgfältiger Prüfung der verschiedenen Ansichten, die Ueberzeugung gewonnen habe, dass nur sie allein einer consequenten Durchführung fähig ist. Ich habe jedoch die abweichenden Meinungen nicht unberücksichtigt gelassen; bei dem objectiven Standpunkte aber, den ich einzunehmen bemüht war, musste ich, so viel wie möglich, jede Polemik vermeiden, und es bleibt daher dem Leser überlassen, derjenigen Theorie und Hypothese den Vorzug zu geben, welche seiner Subjectivität am meisten zusagt.

In der Darstellung strebte ich möglichste Bestimmtheit im Ausdruck zu erreichen; der gleichförmigen Behandlung der einzelnen Theile wegen musste ich manche Ansichten und Gesetze ohne nähere Begründung aufstellen, und bin, um Missverständnissen auszuweichen, genöthigt, hier etwas Ausführlicher in Discussionen einzutreten, als es sonst in einer Vorrede zu geschehen pflegt.

Es sind zunächst zwei Punkte, worüber ich mich näher zu erklären habe: der eine betrifft die zusammengesetzten Atome, und der andere, mit dem ersten innig zusammenhängend, die Atomvolumverhältnisse der organischen Verbindungen in ihren verschiedenen Aggregatzuständen.

Die Elementaratome erscheinen als untheilbar, weil sie sich stets nach bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander chemisch verbinden; diese Atome müssen aber doch aus einer grössern oder geringern Anzahl Theilchen bestehen, welche sich zu mechanisch und chemisch untheilbarem Ganzen vereinigt haben. So kann z. B. 1 Atom Chlor aus 12,6 Theilen zusammengesetzt betrachtet werden, von denen jedes einzelne noch so schwer sein muss, als das chemisch untheilbare Wasserstoffatom. Auf den Raum, den die chemischen Atome einnehmen, wenn sie in den gasförmigen Zustand übergehen, haben die einzelnen Theilchen, aus welchen sie bestehen, oder mit andern Worten, die verschiedenen Gewichte derselben keinen Einfluss. So gibt 1 At. Chlor dem Volumen nach, und unter gleichen Bedingungen, genau so viel, und 1 Atom Sauerstoff halb so viel Gas, als 1 At. Wasserstoff; und ebenso lässt sich annehmen, dass der Raum, den 1 At. Kohlenstoffgas einnimmt, ebenso gross ist, als der von 1 At. Sauerstoffgas, d. h. dass die Wärmehülle, welche 35,4 Theile Chlor in ihrem Gaszustande umgibt, ganz gleich derjenigen ist, welche in 16 Theilen Sauerstoff-, 12 Theilen Kohlen- und 1 Theil Wasserstoffgas enthalten ist.

Verbindet sich 1 At. Chlorgas mit 1 At. Wasserstoffgas, so ist das Volumen des chlorwasserstoffsauren Gases gleich dem seiner Bestandtheile. Vereinigt sich hingegen

1 At. Sauerstoffgas mit 1 At. Wasserstoffgas, so findet eine Verdichtung statt, welche dem Volumen des Sauerstoffgases entspricht; 1 Mass Sauerstoffgas und 2 Mass Wasserstoffgas geben nur 2 Mass Wassergas. Während also bei der Bildung des chlorwasserstoffsauren Gases das feste Atom Chlor mit dem festen Atom Wasserstoff in unmittelbare Verbindung gegangen, und die Wärmehüllen, welche die einzelnen Atome in ihrem isolirten Zustande umgaben, nun das zusammengesetzte Atom umhüllen, verliert bei der Bildung des Wassergases das Sauerstoffgas seine Wärmesphäre, und das aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Atom behält nur diejenige bei, welche das Wasserstoffatom vor der Verbindung umgab. Wird daher der Wasserstoff im Wasser mit Radical bezeichnet, so ist das Volumen der Verbindung gleich dem Volumen des Radicals; 9 Theile Wassergas nehmen den gleichen Raum ein, als 1 Theil Wasserstoffgas.

Ein Elementar- oder primäres Atom ist ein Ganzes, von dem einzelne Theile nicht getrennt werden können. Die gleiche Kraft aber, durch welche dieselben zu einem primären Atom vereinigt sind, ist auch bei der chemischen Verbindung der verschiedenartigen Atome, nur in einem schwächern Grade, thätig, und es lässt sich nicht einsehen, warum sie nicht auch zwischen gleichartigen primären Atomen wirksam sein sollte. Durch die Verbindung der primären Atome unter einander entstehen die zusammengesetzten oder die secundären, welche unter gewissen Bedingungen wieder in ihre primären zerfallen. Geht ein secundäres Atom in den gasförmigen Zustand über, so verhält es sich wie ein einfaches; so gibt 1 At. Wasser nicht mehr Gas als 1 At. Wasserstoff, und ebenso wird

ein secundäres Atom Wasserstoff im Gaszustande denselben Raum einnehmen, als ein primäres. In dem secundären gleichartigen Atome stehen die primären, aus denen dasselbe besteht, in demselben Verhältnisse, wie die einzelnen Theilchen im primären, und wäre es möglich, 1 At. Chlor in 35,4 Theile zu zerlegen, so würde der Raum, den jedes einzelne in seinem Gaszustande einnimmt, ohne Zweifel eben so gross sein, als der, welcher dem ganzen Atome zukommt. So sind 3 organische Verbindungen bekannt, welche den Formeln: $C_4 H_3 Chl$; $C_4 H_3 Chl_2$; $C_4 H_3 Chl_3$ entsprechen, und das Volumen, welches dieselben in ihrem gasförmigen Zustand einnehmen, ist gleich. Wird angenommen, dass sich die Chloratome an verschiedenen Stellen der Verbindung $C_4 H_3$ anlegen, so lässt sich nicht begreifen, warum das Gasvolumen des Körpers $C_4 H_3 Chl_3$ keinen grössern Raum einnimmt, als den der Substanz $C_4 H_3 Chl$.

Nehmen wir aber an, dass sich einfache gleichartige Atome zu zusammengesetzten vereinigen können, welche in ihren Verbindungen sich wie Elementaratome verhalten, so erklären sich diese Verhältnisse, so wie einige andere räthselhafte Erscheinungen der organischen Chemie auf eine sehr einfache Weise.

Zahlreiche Untersuchungen haben ausser Zweifel gesetzt, dass das Volumen der aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, mag die Zahl ihrer Elementaratome noch so zahlreich sein, so wie sämmtlicher Oxyde derselben, in ihrem gasförmigen Zustande nicht verschieden ist; 1 Atom der Verbindung gibt stets 2 Vol. Gas. Z. B.

1 At. Amilen	$C_{10} H_{10}$	= 30 Vol.	geben	2	Vol.	Amilengas.
1 „ Benzin	$C_6 H_3$	= 12 „	„	2	„	Benzingas.

1 „	Tolin	$C_7\ H_4$	= 15 Vol.	geben 2 Vol.	Tolingas.
1 „	Campher	$C_{10}\ H_7$	= 14 „	„ 2 „	Camphergas.
1 „	Ceten	$C_{16}\ H_{19}$	= 48 „	„ 2 „	Cetengas.
1 „	Citren	$C_{10}\ H_8$	= 26 „	„ 2 „	Citrengas.
1 „	Aceton	$C_3\ H_3\ O$	= 10 „	„ 2 „	Acetongas.
1 „	Aether	$C_4\ H_5\ O$	= 15 „	„ 2 „	Aethergas.
1 „	Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3$	= 13 „	„ 2 „	Essigsäuregas.

Vereinigen sich die Oxyde unter einander, so gibt 1 Atom der Verbindung 4 Volumen Gas, und das gleiche ist auch der Fall bei den, den Oxyden entsprechenden, Chlorverbindungen. Z. B.

1 At. Weingeist $C_4 H_5 O$, $H O$ = 18 Vol. geben 4 Vol. Weingeistgas.

1 At. Essigäther $C_4 H_5 O$, $C_4 H_3 O_3$ = 28 Vol. geben 4 Vol. Essigäthergas.

1 At. Chloräthyl $C_4 H_5$, Chl = 16 Vol. geben 4 Vol. Chloräthylgas.

Diese wenigen Beispiele zeigen hinreichend, dass auf das Volumen der gasförmigen Verbindung die Zahl der Atome, aus welchen dieselbe besteht, nicht im Geringsten influirt. Man hat bis jetzt alle möglichen Condensationen angenommen, und von Gesetzmässigkeit zeigte sich keine Spur. Nehmen wir aber an, das Amilengas bestehe aus einem zusammengesetzten Atom Wasserstoffgas = 2 Vol. und einem zusammengesetzten At. Kohlenstoffgas = 1 Vol., so muss, wie bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Volumen der Verbindung = 2 sein; 1 At. = 2 Vol. Aethylgas besteht dann aus einem secundären Atom Wasserstoffgas = 2 Vol. und einem secundären Atom Kohlenstoffgas = 1 Vol. u. s. w.; und ebenso haben sich in dem obigen Beispiel 3 At. Chlorgas zu einem secundären = 2 Vol. vereinigt.

Diese Betrachtungen liegen der Annahme von zusammengesetzten Atomen zu Grunde, wie ich dieselbe in §. 3—8 festgestellt habe. Durch die Verbindung dieser zusammengesetzten Atome Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen die eigentlichen organischen Elemente; es sind Atome höherer Ordnung, deren Qualitätsverschiedenheit durch die Quantitätsverhältnisse, oder was das gleiche ist, durch die verschiedenen Atomgewichte bedingt wird. So ist das Atomgewicht des Aethyls = 29 und das des Methyls = 23, in demselben Sinne, in dem das Atom des Chlors = 35,4 und das des Jods = 126 ist; ja ein aus 21 primären Atomen bestehendes secundäres Atom Kohlenstoff ist nicht schwerer als ein primäres Atom Jod. Verbindet sich 1 At. Aethylgas = 2 Vol. mit 1 At. Sauerstoffgas = 1 Vol., so entsehen 2 Vol. Aethergas; 2 Vol. Aethergas + 2 Vol. Wassergas geben 4 Vol. Weingeistgas, und ebenso 2 Vol. Aethylgas + 2 Vol. Chlorgas 4 Vol. Chloräthylgas u. s. w.

In welchem Verhältniss steht aber der Raum der zusammengesetzten Atome zu dem der einfachen in ihrem festen oder flüssigen Zustande? Ist der Raum, den ein aus 6 primären Atomen zusammengesetztes Kohlenstoffatom einnimmt, auch 6 Mal so gross, als der des einfachen? oder finden bei der Bildung der secundären Atome Verdichtungen statt? Erfolgen dieselben bei verschiedenen Verbindungen nach einem bestimmten Gesetze? In welchem Verhältniss steht überhaupt das Volumen der einfachen Atome zu ihrem Atomgewicht?

So sehr sich viele organische Verbindungen sowohl in physicalischer als chemischer Beziehung unterscheiden, eben so sehr kommen andere in den genannten Verhältnissen mit einander überein. In Betreff ihrer Bildung

findet ebenfalls unter manchen Verbindungen ein gewisser Zusammenhang statt. Z. B. zwischen Weingeist, Aether, Aldehyd, Essigsäure, Acetal, Aceton, Kakodyl; Holzgeist, Methyloxyd, Ameisensäure, Methylal; Fuselöl, Valeryloxydhydrat, Baldriansäure; Bittermandelöl und Benzoesäure; Cuminol und Cuminsäure; den sogenannten flüchtigen Oelen u. s. w. Um das Volumen der Kohlen- und Wasserstoffatome zu finden, habe ich zuerst nur solche Verbindungen mit einander verglichen, welche, wie die genannten, zu derselben Reihe gehören und in einander übergehen. Die Berechnungen selbst werde ich an einem andern Orte ausführlich mittheilen. Die durch Subtraction erhaltenen Werthe für die Kohlenstoff- und Wasserstoffvolumen konnten, da die Ausdehnung, welche die Körper durch die Wärme erleiden, bei den meisten nicht bekannt war, nur annähernd richtig sein; ich habe desshalb so viel Vergleichungen als möglich angestellt, und aus den am meisten mit einander übereinstimmenden Zahlen das Mittel genommen. Das Resultat der Untersuchung war: dass die Volumen der Kohlen- und Wasserstoffatome in den Verbindungen, welche in der oben angegebenen Beziehung zu einer Klasse gehören, gleich gross sind, dass sie aber in den verschiedenen Klassen nicht mit einander übereinstimmen. So ist z. B. wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 gesetzt wird, im Weingeist, Aether, Aldehyd, Essigsäure, Aceton etc. das Atomvolumen des Kohlenstoffs 132 und das des Wasserstoffs 22; im Bittermandelöl, in der Benzoesäure und in den meisten flüchtigen Oelen ist die Ausdehnung des Kohlenstoffatomvolumens 66 und des Wasserstoffatomvolumens 44. Als ich aber die für die Kohlen- und Wasserstoffatomvolumen erhaltenen Werthe für die Oxyde

in Rechnung brachte, ergab sich, dass das Atomvolumen des Oxyds stets dem Volumen des zusammengesetzten Kohlen- und Wasserstoffatoms entspricht, der Sauerstoff daher bei seiner Verbindung mit dem Kohlenwasserstoff gleichsam verschwindet. So ist z. B.

das Atomvolumen des Acetons $C_3 H_3 O = \frac{362}{0,7921} = 458$ und
$3 . 132 + 3 . 22 + 0 = 462.$

„ „ „ Acetals $C_8 H_9 O_4 = \frac{1012,5}{0,823} = 1230$ und
$8 . 132 + 9 . 22 + 0 = 1254.$

„ „ „ Aethers $C_4 H_5 O$ ist bei $16^0 = 642$ und
$4 . 132 + 5 . 22 + 0 = 638.$

„ „ „ essigs. Aethyloxyds $C_8 H_8 O_4 = \frac{1100}{0,890} = 1236$ und
$8 . 132 + 8 . 22 + 0 = 1232.$

Noch deutlicher tritt das Verschwinden des Sauerstoffs hervor bei Aldehyd und Essigsäurehydrat; Bittermandelöl und Benzoesäure; Terpentinöl und Cajeputöl u. s. w. So ist:

das Atvol. von Aldehyd $C_4 H_4 O_2 = \frac{550}{0,79} = 696.$

„ „ „ Essigsäurehydrat $C_4 H_4 O_4 = \frac{750}{1,063} = 700.$

„ „ „ Bittermandelöl $C_{14} H_6 O_2 = \frac{1325}{1,043} = 1270.$

„ „ „ Benzoesäure $C_{14} H_6 O_4 = 1260.$

„ „ „ Terpentinöl $C_{20} H_{16} = \frac{1698}{0,839} = 2023.$ } *Sell* und *Blanchet.*

„ „ „ Cajeputöl $C_{20} H_{16} O_2 = \frac{1898}{0,9274} = 2040.$ }

Die Abweichungen liegen ganz in dem Bereich der Beobachtungsfehler und in den verschiedenen Tempera-

turen, bei welchen die specifischen Gewichte bestimmt wurden.

Schon früher hatte *Kopp* gezeigt, dass 1 Atomvolumen Aether + 1 Atomvolumen Wasser bei correspondirenden Temperaturen gleich dem Atomvolumen des Weingeists ist. Das gleiche Verhältniss findet auch zwischen den Hydraten der Säuren und den Verbindungen derselben mit dem Aether, Methyloxyd u. s. w. statt. So ist

das Atomvolumen des Essigäthers	$= \frac{1100}{0,890} = 1234.$
davon abgezogen 1 Atomvolumen Aether	$= 638$
gibt für das Atomvolumen der Essigsäure	$= 596.$

596 + 112 = 708 für das Volumen des Hydrats der Essigsäure $= C_4\, H_3\, O_3,\, H\, O$.

Es kann daher auch aus der Aetherverbindung, wenn deren spezifisches Gewicht bekannt ist, das Atomvolumen der wasserfreien Säure und des Hydrats derselben berechnet werden, wenn auch das spezifische Gewicht des letztern nicht bestimmt ist; so ist z. B. das Atomvolumen des Hydrats der Benzoesäure oben gefunden worden.

Diese Berechnungen, welche ich mit allen Substanzen vorgenommen habe, bei welchen die Bestimmung des Atomvolumens möglich war, führten zu einem andern nicht minder wichtigen Resultate; sie zeigten nämlich, dass das Volumen der Kohlen- und Wasserstoffatome im einfachen Verhältniss steht zu ihren Atomgewichten; so ist das Verhältniss des Atomvolumens des Kohlenstoffs zu dem des Wasserstoffs im Aether wie 6 : 1; im Holzgeist wie 6 : 2; im Cedren wie 6 : 3; in der Benzoesäure wie 6 : 4. Für das Volumen des Kohlenstoffatoms ergaben sich die Verhältnisszahlen 3 . 4 . 6 und für das des Wasserstoffatoms die

Zahlen 1 . 2 . 3. Die Verschiedenheit der organischen Radicale beruht demnach nicht allein auf den verschiedenen Atomgewichten, sondern auch auf den verschiedenen Condensationen der Kohlen- und Wasserstoffvolumen, und es lassen sich daher die organischen Verbindungen im Verhältniss dieser Condensationen in verschiedene Klassen bringen. Z. B.

I. *Klasse*. Atomvolumen: C = 132 und H = 22. Verhältniss: 6 : 1.

Aether, Weingeist, Aceton etc.

II. *Klasse*. Atomvolumen: C = 88 und H = 22. Verhältniss: 6 : 1½.

Akonitsäure, Itakonsäure, Stärkmehl, Rohrzucker, Schleimsäure, fette Säuren, Oelsäure etc.

Atomvol. des aconitsauren Aethers	$= \frac{1075}{1,074}$	= 1000
— 1 Atvol. Aether		= 638
= 1 „ Aconitsäure $C_4\,H\,O_3$		= 362
	4 . 88 + 22 + 0	= 374
„ des itakonsauren Aethers	$= \frac{1162,5}{1,05}$	= 1107
— 1 Atvol. Aether		= 638
= 1 „ Itakonsäure $C_5\,H_2\,O_3$		= 469
	5 . 88 + 2 . 22 + 0	= 482
„ von Stärkmehl $C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$	$= \frac{2025}{1,53}$	= 1250
	12 . 88 + 10 . 22 + 0	= 1265

III. *Klasse*. Atomvolumen: C = 132 und H = 44. Verhältniss: 6 : 2.

Methyloxyd, Holzgeist, Methylal etc.

Atomvol. des Holzgeists $C_2\,H_3\,O,\ H\,O$	$= \frac{400}{0,798}$	= 501
	2 . 132 + 3 . 44 + 0 + 112	= 506

IV. *Klasse.* Atomvolumen: C = 66 und H = 33. Verhältniss: 6 : 3.

Cubebenöl, Colophen, Menthen, Aetheról, Heven.

Atomvol. des Cubebenöls $C_{30}H_{24}$ $= \frac{2550}{0,929} = 2744$

$30 . 66 + 24 . 33 = 2782$

„ „ Colophens $C_{40}H_{30}$ $= \frac{3375}{0,94} = 3574$

$40 . 66 + 30 . 33 = 3630$

„ „ Aetherols C_4H_4 $= \frac{350}{0,917} = 382$

$4 . 66 + 4 . 33 = 396$

V. *Klasse.* Atomvolumen: C = 66 und H = 44. Verhältniss: 6 : 4.

Citronenöl, Terpentinöl, Cajeputöl, Campher, Camphin, Camphon, Cymin, Coutschin, Retinyl, Oel aus Origanum vulgare, Oel aus Olibanum, Pfeffermünzöl, Bergamottöl, Retinyl, Retinaphta, Bittermandelöl, Benzoesäure, Benzonitril u. s. w.

Atomvol. des Coutschins $C_{20}H_{16}$ $= \frac{1700}{0,842} = 2020$

$20 . 66 + 16 . 44 = 2024$

„ „ Oels aus Origanum $C_{50}H_{40}O_2$ $= \frac{4350}{0,867} = 5017$

$50 . 66 + 40 . 44 + O = 5060$

„ „ Pfeffermünzöls $C_{21}H_{20}O$ $= \frac{2025}{0,899} = 2252$

$21 . 66 + 20 . 44 + O = 2266$

„ „ Benzonitrils $N C_{14}H_5$ $= \frac{1288}{1007} = 1280$

$154 + 14 . 66 + 5 . 44 = 1298$

u. s. w.

Während aber in der Benzoesäure das Atomvolumen des Wasserstoffs 44 ist, ist dasselbe in dem Hydrat der spiroyligen Säure 22.

Atomvol. der spiroyligen Säure $C_{14} H_5 O_3, H O = \frac{1325}{1,173} = 1130$

$14 . 66 + 5 . 22 + 0 + 112 = 1146$

Nachdem ich diese Berechnungen beendigt hatte, wagte ich es, die Gesetze über die Atomvolumen der organischen Verbindungen in ihren verschiedenen Aggregatzuständen §. 63—83 aufzustellen. Dieselben beziehen sich eigentlich nur auf die aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Körper. Was die Verbindungen der organischen Radicale mit den Salzbildern anbetrifft, so sind der genauen Beobachtungen noch zu wenige, um mit gleicher Gewissheit ihre Atomvolumen angeben zu können, und das, was ich darüber angegeben habe, kann nur als annähernd angesehen werden. Mit Bestimmtheit jedoch ergibt sich aus den vorliegenden Thatsachen, dass das Atomvolumen einer Chlor-, Brom- oder Jodverbindung stets grösser ist, als das Atomvolumen des Radicals. Gleiche Verhältnisse zeigen die Verbindungen auch in ihrem gasförmigen Zustande. Der Raum, den das Aethyloxydgas einnimmt, ist gleich dem Raum des Aethylgases, und ebenso ist das Volumen des flüssigen Aethyloxyds gleich dem Volumen des flüssigen Aethyls. Das Chloräthylgas hingegen entspricht dem Raume des Aethylgases + dem des Chlorgases und das Atomvolumen des flüssigen Chloräthyls ist ebenfalls gleich dem Raume seiner Bestandtheile.

Ich habe, gestützt auf die Berechnungen von *Kopp*, angenommen, dass das Atomvolumen der Salzbilder auch in ihren organischen Verbindungen gleich gross ist. Nun

berechnet sich das Atomvolumen des Jods aus dem Jodäthyl nach *Gay-Lussac's* Bestimmung zu 375 und aus dem Jodmethyl nach *Dumas* und *Peligot* zu 395; ich habe das Mittel von beiden gewählt und 385 angenommen. Das specifische Gewicht des Chloräthyls wird verschieden angegeben; nach *Thenard* ist es 0,874 bei 5°, wonach das Chloratomvolumen nur 283 wäre; andere geben es zu 0,80 an, woraus sich sein Volumen zu 367 berechnet.

Ob sich die Schwefelverbindungen, wie die Oxyde verhalten, lässt sich, da nur 2—3 Beobachtnngen vorliegen, auch nur vermuthen. Nach der neuesten Bestimmung von *Regnault* ist das spezifische Gewicht des Schwefeläthyls 0,8456 und demnach sein Atomvolumen $\frac{564}{0,8456} = 660$.

Nach *Bunsen* ist das Atomvolumen des Kakodyloxyds $Ar\ C_4\ H_6,\ O\ \frac{1410}{1,642} = 861$. Wird das Atomvolumen des Arseniks zu 207 angenommen, so gibt die Rechnung 867; nämlich $207 + 4 . 132 + 6 . 22 + 0 = 867$. Das Atomgewicht des Arseniks mit 8 dividirt gibt 117,5 und

$$75 : 117,5 = 132 : 207.$$

Demnach wäre das Atomvolumen des Arseniks 8 Mal so gross, als das des Wasserstoffs.

Nachdem bereits die Bogen, welche von den Atomvolumen der organischen Verbindungen handeln, gedruckt waren, erschien zuerst eine grosse Untersuchung über das Atomvolumen der flüssigen Verbindungen von *Kopp* in den Annal. der Pharmaz. und bald darauf eine zweite von *Schröder*. Ich wünsche sehr, dass *Kopp*, indem ich von seiner Unpartheilichkeit vollkommen überzeugt bin,

meine Arbeit einer genauen Prüfung unterwerfen und sich darüber öffentlich aussprechen möge.

Nach *Schröder* *) bestehen die organischen Verbindungen aus 7 bereis ermittelten und aus einer unbestimmten Anzahl noch zu ermittelnder Componenten. Die Componenten habe ich S. 183 in einer Note angegeben. Nach *Schröder* ist:

Weingeist: Bielaylhydrat.

Aether: Methylen-, Bielayl-, Kohlenoxyd-, Bihidrogen.

Essigsäure: Methylen-, Kohlenoxydhydrat.

Essigsaures Aethyloxyd: Methylen-, Elayl-, Bikohlenoxyd-, Bihydrogen.

Campher: Elayl-, Tetraformyl-, Kohlenoxyd-, Trihydrogen.

Terpentinöl: Pentamethylen-, Elayl-, Biformyl.

Terebilen: Hexelayl-, Biformyl.

Diese Componenten sind reine Erdichtungen *Schröder's*, nur erfunden, um die Siedhitze der organischen Verbindungen herauszurechnen; und da allerdings ein Zusammenhang zwischen dem Siedpunkte und dem Atomvolumen statt findet, so versteht es sich von selbst, dass wenn er durch seine Phantasiecomponenten die Siedhitze einer Verbindung herausgebracht hat, dieselben auch in einem Verhältniss zu dem Volumen derselben stehen müssen.

Schröder hat ein eigenes Unglück in seinen Untersuchungen; seine werthvollste Arbeit über die Atomvolumen

*) Der Titel der Schrift lautet: Die Siedhitze der chemischen Verbindungen, als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer Componenten, nebst vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolumen der Flüssigkeiten; erster Theil, enthaltend die Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde. Mannheim bei Bassermann. 1844.

denselben den speciellen Theil zu beginnen. Es sind Verbindungen höherer Ordnung, deren nähere Bestandtheile aber noch nicht bekannt sind. Durch Zersetzung liefern sie eine Menge der wichtigsten organischen Stoffe sowohl für die Theorie als für das praktische Leben, und ich halte es für wichtig, dass der Studirende zuerst das Material kennen lerne, aus dem dieselben entstehen; diese Verbindungen bilden ausserdem die Grundlage des chemischen Theils der Pflanzen- und Thierphysiologie. Im zweiten Bande sind die organischen Verbindungen nach den Radicalen abgehandelt.

Ich habe die zweite Auflage, wie eine Vergleichung mit der ersten zeigen wird, gänzlich umgearbeitet, und mehr wie in der ersten die angewandte Seite der organischen Chemie mit der rein wissenschaftlichen zu verbinden gesucht, indem ich nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Arzte und Pharmaceuten, dem Oeconomen und Techniker ein brauchbares Werk zu geben bemüht war,

Im speciellen Theile habe ich bei allen in Deutschland gemachten Untersuchungen, wo möglich die Originalabhandlung citirt; bei den auswärtigen ist diess in der Regel nur dann geschehen, wenn keine vollständige deutsche Uebersetzung davon erschienen war.

Zürich, im September 1844.

Löwig.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite.

Einleitung 1

Allgemeiner Theil.

A. Organische Radicale 7

I. *Zusammensetzung der organischen Radicale; Vergleichung der organischen Verbindungen mit den unorganischen* 17

Zusammengesetzte Atome 19

Singuläre Radicale 19

Binäre Radicale 21

Ternäre Radicale 21

Organische Radicalbilder 22

Substitutionstheorie von *Dumas* und *Laurent* . . 28

II. *Bildung zusammengesetzter Radicale* 28

Durch Zersetzung unorganischer Verbindungen: Kohlensäure, Wasser und Ammoniak unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit der Pflanzen und des Lichts . . 28

Pflanzenphysiologie 29

Thierphysiologie 38

III. *Namen und Zeichen der zusammengesetzten Radicale; Eintheilung und Verbindungen derselben* . . . 42

Verbindungen erster Ordnung 45

Verbindungen zweiter Ordnung 51

Verbindungen drittter Ordnung 76

B. Allgemeine physicalisch-chemische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

I. *Aggregat-Zustände, flüchtige und nicht flüchtige Verbindungen* 81

Die Flüchtigkeit ist abhängig von der Elementarzusammensetzung und der Ordnung, zu welcher die Verbindung gehört 81

Verbindungen erster Ordnung 84

Verbindungen zweiter Ordnung 86

Verbindungen dritter Ordnung 90

Seite.

II. *Zusammenhang zwischen den Atomgewichten, den spezifischen Gewichten und den Atomvolumen der festen, flüssigen und gasförmigen organischen Verbindungen* . . . 91

Atomvolumen der organischen Verbindungen in fester und flüssiger Form 94

Atomvolumen der zusammengesetzten Atome . . 95

Atomvolumen der zusammengesetzten Radicale . . 96

Atomvolumen der Verbindungen erster Ordnung . 98

Atomvolumen der Verbindungen höherer Ordnung . 98

Atomvolumen der Körper im gasförmigen Zustande 110

Atomvolumen der zusammengesetzten Atomgase . 112

Atomvolumen der zusammengesetzten Radicalgase . 113

Atomvolumen der gasförmigen Verbindungen I. Ordnung 114

Atomvolumen der gasförmigen Verbind. II. Ordnung 115

III. *Formverhältnisse der festen organischen Verbindungen: Krystallisationsverhältnisse; Isomorphismus, Amorphismus; Isomerie, Polymerie und Metamerie* . . . 120

IV. *Wärmeverhältnisse. Ausdehnung der organischen Körper durch die Wärme, spezifische Wärme und latente Wärme* 126

V. *Lichtverhältnisse* 128

Lichtbrechungsvermögen 128

Circularpolarisation 134

C. Analyse der organischen Verbindungen . . 137

I. *Organische Elementaranalyse* 138

Liebigs Methode 142

Verfahren bei festen, nicht flüchtigen Verbindungen . 144

Verfahren bei flüssigen und flüchtigen Verbindungen . 146

Mitscherlichs Methode 147

Dumas Methode 147

Verfahren bei Stickstoff-haltigen Verbindungen . . 148

Bestimmung des Stickstoffs als Gas 150

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak . . 154

II. *Bestimmung des Atomgewichts der organischen Verbindungen* 158

Bestimmung des Atomgewichts der organischen Radicale 159

Bestimmung des Atomgewichts der organischen Säuren 159

Bestimmung des Atomgewichts der organischen Basen 163

Seite.
Atomgewicht der Verbindungen höherer Ordnung . 164
Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe . 165
Atomvolumen als Controle der Analyse . . . 168

D. Zersetzungen der organischen Verbindungen 170

Bedingungen, unter welchen die Zersetzungen erfolgen 170

I. *Zersetzungen der organischen Verbindungen durch Einwirkung der Wärme.* Allgemeines 177

Zersetzungen der aus *Kohle* und *Wasserstoff* bestehenden Verbindungen 184
Zersetzungen der Verbindungen erster und höherer Ordnung 188
Verbindungen, welche aus *singulären* Radicalen und *Sauerstoff* bestehen 188
Verbindungen, welche aus *binären* Radicalen und *Sauerstoff* bestehen 189
Zersetzung der nicht flüchtigen organischen Säuren 192
Zersetzung der flüchtigen organischen Säuren . 198
Zersetzung der nicht sauren Oxyde und der Hydrate 200
Zersetzung der Sauerstoffverbind. höherer Ordnung 201
Trockne Destillation 202
Gase 202
Steinkohlengas 204
Oelgas 204
Flüssige Destillationsprodukte 206
Kohle 208
Holzkohle 208
Coaks 210
Kienruss 211
Zersetzungen der Verbindungen, welche aus *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Wasserstoff* und *Sauerstoff* bestehen 212
Zersetzungen der organischen *Schwefel*-Verbindungen . 213
Zersetzungen der organischen *Chlor*-Verbindungen . 214
Zersetzungen der organischen Verbindungen unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs. *Verbrennung* . 214
Wärmeentwicklung bei der Verbrennung . . 216
Lichtentwicklung bei der Verbrennung . . . 221

II. *Zersetzungen der organischen Verbindungen unter Mitwirkung lebender Wesen. Gährung; Fäulniss* . . 223

Gährung 224
Weingährung 225
Natur der Hefe 226
Entstehung der Hefe 227
Vermehrung der Hefe 228

Seite
Oberhefe 229
Unterhefe 229
Zerstörung der Gährungs-erregenden Kraft der Hefe 230
Steigerung der Gährungs-erregenden Kraft der Hefe 231
Schleimige Gährung 233
Milchsäure- und Mannitgährung 233
Buttersäuregährung 235
Gallussäuregährung 235
Holzgährung 236
Bittermandelölgährung 236
Saligeningährung 237
Senfölgährung 237
Fäulniss- oder Ammoniakgährung 237
Verlauf der Fäulniss 238
Entstehung der Infusorien 240
Aufhebung der Fäulniss 241
Vergleichung der Fäulniss mit den Excrementen der Thiere 243
Wärmeentwicklung bei der Gährung und Fäulniss . 244
Thierische Wärme 245
Verwesung und Vermoderung 246
Essiggährung 246

III. *Zersetzungen der organischen Verbindungen unter Mitwirkung polarer Elemente und Verbindungen* . . 248

Zersetzungen unter Mitwirkung von Platin, Iridium . 248
Zersetzungen unter Mitwirkung verdünnter Säuren . 250
Wirkung der Diastase 252
Wirkung des Pepsins 252
Mitscherlichs Lehre vom Contact 256
Berzelius Lehre von der katalytischen Kraft . . 258
Liebigs Erklärungen 259
Contagien und Miasmen 262

IV. *Zersetzungen der organischen Verbindungen durch chemisch einwirkende Stoffe* 263

Allgemeine Verhältnisse. Substitutionen . . . 263
Einwirkung des *Sauerstoffgases* auf die organischen Verbindungen 272
Oxydationen 272
Oxydationen unter gleichzeitiger Zersetzung des Radicals 274
Bildung von Wasser 274
Bildung von Kohlensäure und Wasser . . 274
Einwirkung des *Wassers* auf organische Verbindungen 278
Einwirkung der *Salzbilder* auf organische Verbindungen 278

	Seite.
Einwirkung des *Chlors* bei Gegenwart von Wasser	279
Einwirkung des Chlorgases	283
Einwirkung des *Chlors* auf org. Schwefelverbindungen	287
Einwirkung des *Broms* und *Jods*	287
Einwirkung des *Phosphors* und *Schwefels* auf organische Verbindungen	288
Einwirkung der *Superoxyde*	289
Einwirkung der *Metalloxyde* auf die organischen Schwefelverbindungen	291
Einwirkung der *Uebermangansäure* und der *Chromsäure*	292
Einwirkung der *Salpetersäure* auf org. Verbindungen	294
Oxydationen	295
Bildung der Nitroverbindungen	298
Auf organische Schwefelverbindungen	300
Auf organische Chlorverbindungen	302
Einwirkung der *salpetrigen Säure* und des *Stickoxydgases*	302
Einwirkung der *Schwefelsäure* auf org. Verbindungen	302
Gepaarte Sulfosäuren der ersten Klasse	303
Gepaarte Sulfosäuren der zweiten Klasse	308
Einwirkung des schwefelsauren Quecksilberoxyds	311
Einwirkung der *Phosphorsäure* auf org. Verbindungen	313
Einwirkung der *Kohlensäure* und der *Sulfokohlensäure*	314
Einwirkung der *organischen Säuren* auf organische Verbindungen	314
Einwirkung der *Chlor-* und *Bromwasserstoffsäure* auf organische Verbindungen	315
Einwirkung des *Chlorphosphors* auf org. Verbindungen	317
Einwirkung des *Wasserstoffs* auf org. Verbindungen	317
Einwirkung des *Ammoniaks* auf organische Verbindungen	319
Bildung der Amid- und Imidverbindungen	319
Einwirkung unter Mitwirkung von Sauerstoff	325
Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs*, des *Schwefelammoniums* und der *alkalischen Schwefelmetalle* auf organische Verbindungen	325
Einwirkung der *reinen Alkalien* auf organische Verbindungen	329
Einwirkung des *Kaliums* und des *Natriums* auf organische Verbindungen	330

Seite.

Specieller Theil.

Einleitung und Eintheilung 335

Erste Abtheilung.

A. Die nähern Bestandtheile der Pflanzen und Thiere 337

I. *Stickstofffreie Verbindungen* 337

Pflanzenfaser 339
Incrustirende Materie 345
Holzschwefelsäure 350
Anwendung der Pflanzenfaser und des Holzes . 354
Inulin 359
Stärke 363
Diastas 369
Amyloïd 375
Xyloïdin 376
Moosstärke 378
Dextrin 380
Gummi und Pflanzenschleim 383
Milchzucker 391
Rohrzucker 395
Optische Erscheinungen 401
Syrupzucker 417
Fruchtzucker 418
Optische Verhältnisse 419
Dextrinzucker 420
Traubenzucker 421
Optische Verhältnisse 425
Verhalten der Verbindungen des Kalis mit Gummi, Dextrin, Rohrzucker und Traubenzucker zu schwefelsaurem Kupferoxyd 432
Kupferprobe 432
Mannit 435
Mannitschwefelsäure 441
Glycyrrhicin 444
Pektin 447
Pektinige Säure 450
Pektinsäure 451
Ueberpektinsäure 458
Zusammensetzung des Fruchtmarkes 459

Allgemeine Zersetzungsprodukte der nähern Verbindungen des Pflanzreichs 460

Glucinsäure 460
Apoglucinssure 463

Seite.
Ulminsubstanzen 464
Ulminsäure aus Zucker 465
Ulminsäure aus Torf 468
Ulminsäure aus Holzfaser 469
Mudesige Säure 469
Allgemeines über die Ulminsubstanzen 470
Huminsubstanzen 471
Huminsubstanzen aus Zucker 471
Huminsäure aus Zucker 472
Humin aus Zucker 474
Huminsäure aus Torf 475
Huminsäure eines alten Baumes 475
Huminsäure aus Dammerde 476
Einfach Chlorhuminsäure 477
Anderthalb Chlorhuminsäure 478
Zusammenstellung der Ulmin- u. Huminverbindungen 479
Unterscheidung der Ulmin- und Huminsubstanzen . 480
Quellsäure und Quellsatzsäure 482
Quellsäure 483
Quellsatzsäure 486
Ueber Ackererde und Einfluss der Ulmin- und Huminsubstanzen auf die Vegetation 491
Mulders Ansichten 498
Liebigs Ansichten 499

II. *Stickstoffhaltige Verbindungen* 500

Proteïn 502
Verbindungen des Proteïns mit Schwefel u. Phosphor 515

1. Proteïnverbindungen des Pflanzenreichs . . . 517

Legumin 517
Emulsin 521
Pollenin 522
Pflanzenleim 523
Mucin 527
Pflanzenalbumin 528
Ferment 530

2. Proteïnverbindungen des Thierreichs . . . 531

Krystallin 531
Caseïn 532
Milch 538
Sauerwerden der Milch 538
Analyse der Milch 540
Enthält die frische Milch Milchsäure? . . 541
Albumin 543
Gehirn- und Nervenalbumin 551

Seite.
Fibrin 551
Venöses Fibrin 551
Arterielles Fibrin 556
Fibrin der Crusta inflammatoria 556
Muskeln 557
Osmazom 557
Zomidin 560
Kreatin 561
Die mittlere oder elastische Haut der Arterien . 561
Horngebilde 563
Epithelium, Nägel, Horn, Klauen . . . 563
Haare, Wolle, Federn 565
Oxyprotein 568
Bioxyproteïn 570
Trioxyproteïn 571
Oxyproteïn der Hefe 574
Hämatin 574
Eisenfreies Hämatin 579
Enthält das Hämatin metall. Eisen oder Eisenoxyd? 581
Hämaphaïn 582
Augenschwarz 583
Melaïn 584
Blutkörperchen und Blutroth 584
Physicalische Verhältnisse 584
Chemische Verhältnisse 587
Farbenverschiedenheit des venösen und arteriellen Blutes 587
Blut 590
Analyse des Bluts 592
Gase im Blut (?) 595
Lymphe und Chylus 596
Fibroïn 598
Badeschwamm 600
Chitin 689
Leim- und Chondringebende Gewebe 602
Leim 604
Analysen der Knochen 606
Zähne 610
Gehörsteine 611
Chondrin 616
Leim des elastischen Gewebes 619
Knorpel der Knorpelfische 619
Haarleim und Seidenleim S. 566 und 598.
Neossin 620

Seite.

Zersetzungsprodukte der Proteinverbindungen und der Leim- und Chondringebenden Gewebe 620

1. Durch Einwirkung chemischer Reagentien.

Xanthoproteinsäure 620
Protid und Erythroprotid 623
Protid 623
Erythroprotid 624
Leuzin und Leimzucker 625
Leuzin 625
Leuzin-Salpetersäure 626
Leimzucker 626
Leimzucker-Salpetersäure 630
Käsoxyd und Kässäure 632

2. Unter Mitwirkung des lebenden Körpers.

Thierschleim 633
Speichelstoff 635
Speichel 636
Pepsin 638
Magensaft 640
Gallensäure 641
Bilin oder Gallenzucker 649
Choloïdinsäure, Fellinsäure und Cholinsäure . . 653
Choloïdinsäure 653
Fellinsäure 655
Cholinsäure 657
Fellansäure und Cholansäure 658
Fellansäure 659
Cholansäure 660
Cholsäure (*Gmelin*) 661
Choloïnsäure (Cholsäure, *Theyer* und *Schlosser*) . 663
Dyslysin 667
Lithofellinsäure 668
Farbstoffe der Galle 672
Gallenbraun 673
Gallengelb 673
Galle 675
Analyse der Galle 676
Erkennung der Galle 677
Gallenstein 678
Gaduin 678
Leberthran 679
Harn- und Darmexcremente 680
Harn 680
Koth 681

Seite.
Produkte des Athmungsprozesses 682
Theorie des Athmens 682
Quantität des durch den Athmungsprozess ausgeschiedenen Kohlenstoffs 682
Verhältniss der ausgeathmeten Kohlensäure zum verbrauchten Sauerstoff 683
Thierische Wärme 683

Ueber die Veränderungen, welche die Nahrungsstoffe im lebenden Körper erleiden. Chemische Thierphysiologie . 685
Nahrungsstoffe 685
Stickstoff-freie und Stickstoff-haltige 685
Verdauung 686
Stoffwechsel 687

Zweite Abtheilung.

B. Die speciellen Verbindungen der Pflanzen und Thiere 691

I. *Gerbstoffe oder Gerbsäuren und deren Zersetzungsprodukte* 692
Galläpfelgerbstoff 693
Tannoxylsäure 711
Gallussäure 712
Ellagsäure 728
Para-ellagsäure und Melangerbstoff 729
Brenzgallussäure 730
Tannomelansäure 735
Melangallussäure 736
Catechugerbstoff 737
Catechusäure 740
Brenzcatechusäure 747
Rubinsäure 749
Japonsäure 751
Kinogerbstoff 753
Chinagerbstoff 753
Chinaroth 754
Theegerbstoff, Kaffeegerbstoff 754
Aromatische Kaffeesäure 755
Gerbstoff der Lerchenbaum-, Birken- und Erlenrinde . 755
Gerbstoff der Fichten-, Tannen- und Bebeerurinde . 755
Vorkommen von Eisen-grünenden Gerbstoffen . . 755
Anwendung der Gerbstoffe 755
Lohgerberei. Tinte. Schwarzfärben . . . 758

Seite.

II. *Bitterstoffe* 759

Extractivstoffe 759
Extracte. Verschiedene Arten derselben . . 760
Absynthiin 762
Aesculin 764
Antiarin 767
Athamantin 769
Cetrarin 773
Cocculin 776
Untercocculinsäure 778
Columbin 779
Hesperidin 780
Limonin 782
Mekonin 783
Nitromekoninsäure 785
Mechloïnsäure 786
Mekoninharz 786
Peucedanin 787
Quassiin 788
Santonin 790
Santoningelb 794
Saponin 794
Senegin 796
Smilacin 798
Angelicin, Apiin 800
Arbutin, Aristolochin, Arthanitin 801
Asclepin, Bryonin, Caincin 802
Cassiin, Cathartin, Cnicin 803
Colocynthin, Corniin, Cubebin 804
Cusparin, Daphnin, Datiscin 805
Ergotin, Elaterin 806
Fraxinin, Geïn, Ilicin, Imperatorin 807
Kämpherin 808
Lactucin 809
Laurin, Lilacin 810
Linin, Liriodendrin 811
Lupulin, Melampyrin, Menyanthin 812
Monesin, Myrrhoidin 813
Narcitin, Ononin 814
Parin 815
Phillyrin 816
Picrolichenin 817
Populin, Primulin 818
Porphyroxin, Quercin 819
Scillitin, Tanghinin 820

Seite.

Zanthopicrin 821
Amanthin, Alchornin, Arnicin, Asarin, Colletiin, Diosmin 821
Fagin, Juglandin, Lapathin, Mudarin, Franculin, Scordiin, Scutellarin, Serpentarin, Smilachin, Tanacetin 822
Amygdalin 822
Amygdalinsäure 825
Asparagin 828
Asparaginsäure 830
Cynodin 830
Gaultherin 832
Gaultherinsäure 832
Myronsäure und Sinapin 833
Myronsäure 833
Sinapin 835
Olivil 838
Brenzolivilsäure 841
Olivirutin 842
Salicin 843

III. *Farbstoffe oder Pigmente* 848

Allgemeine Verhältnisse. Begriff der Farbstoffe . . 448
Anchusin 852
Brasilin und Brasileïn 854
Carotin 855
Carthamin und Carthameïn 857
Carmin und Carmeïn 859
Hämatoxylin und Hämateïn 862
Farbstoffe des Krapps 869
Krapppurpur 870
Krapproth 871
Krapporange 871
Krappgelb 872
Krappbraun 872
Krappsäure 872
Alizarin und Purpurin 873
Santalin und Santaleïn 874
Arecaroth, Aurin, Chicaroth, Draconin, Hypericin, Kermesbeerenroth 875
Erythrophyll 876
Berberin 877
Chelidoxanthin 879
Chrysophan 880
Rhein, Rumicin 884

Seite.

Rhaponticin, Aporetin 885
Phaeoretin, Erythroretin 886
Curcumin 887
Euxanthin 888
Euxanthon 892
Gentianin 893
Luteolin und Luteoleïn 894
Morin und Moreïn 895
Orellin und Orelleïn 896
Phlobaphen 897
Plumbagin 899
Quercitrin und Quercitreïn 900
Rhamnin, Chrysorhamnin und Xanthorhamnin . . 903
Rutin 906
Spiräain 908
Aethokirrin, Crocin 910
Datiscagelb, Evonymin, Quajacin, Fustin 911
Xanthophyll, Farben der Blüthen 912
Phloridzin und Phloridzeïn 913
Phloretin 917
Nitrophloretin 918
Phloridzeïn 919
Usnin 921
Lecanorin 925
Variolarin 927
Erythrin und Erythrylin 928
Pseudo-Erythrin (Lecanorin-Aethyloxyd) 931
Amarythrin 932
Telerythrin 933
Azoerythrin 933
Orcin 934
Orceïn 936
a Orceïn, b Orceïn, Azolitmin 937
Orseille und Lakmus 937
a Orceïn 938
b Orceïn 941
Leuc-b Orceïn 942
Chlor-b Orceïn 942
Azolitmin 944
Leuc-Azolitmin 944
Chlor-Azolitmin 944
Erythreïn (Flechtenroth) 946
Weinrothes Pigment 947
Rocellin 947
Erythroleïn 948

Seite.

Erythroleïnsäure 949
Erythrolitmin 949
Spaniolitmin 941

Zusammenstellung der Verbindungen, welche durch Zersetzung des Erythrylins und des Rocellins gebildet werden 952

Farbstoffe des Indigos 954
Roher Indigo 954
Indigleim 956
Indigbraun 956
Indigroth 958
Indigblau 959
Indigblauschwefelsäure 967
Sulfindigblauschwefelsäure 969
Viridin-, Purpurin- und Flavinschwefelsäure . 971
Fulvin- und Rufinschwefelsäure . . . 972
Indigblauunterschwefelsäure . . . 975
Indigweiss 976
Isatin 980
Isatinschweflige Saure 985
Isatinsäure 986
Isatyd 987
Sulfisatin 988
Isatinsulfosäure 989
Sulfisatyd 990
Isaten 991
Indin 991
Hydrindin 992
Nitrindin 993
Imasatin 993
Imasetin 994
Isamsäure 995
Amasatin 996
Isatilin 997
Isatimid 997
Amisatin 998
Chlorisatin und Chlorisatinsäure . . . 998
Chlorisatinschweflige Säure . . . 1001
Chlorisatyd 1004
Chlorisatydsäure 1004
Chlorindin 1005
Imachlorisaten 1005
Imachlorisatin 1005
Chlorisamid 1006
Chlorisamsäure 1006

Seite.

Bichlorisatin und Bichlorisatinsäure . . . 1006
Bichlorisatinschweflige Säure . . . 1007
Bichlorisatyd 1009
Bichlorisatydsäure 1009
Bichlorindin 1010
Bromisatin und Bibromisatin 1010
Bibromisatinsäure 1011
Bibromisatyd 1012
Indelibrom 1012
Bibrom-Carmindin 1012

Zusammenstellung der Verbindungen, welche aus dem Indigblau hervorgehen 1012

Chlorophyll 1016
Anwendung der Farbstoffe 1019
Lackfarben 1020
Färbekunst 1020

ORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

Durch die Forschungen im Gebiete der Chemie hat sich ergeben, dass alle der Erde angehörende Gegenstände aus Stoffen bestehen, welche durch chemische Einwirkungen noch nicht in verschiedenartige Theile zerlegt werden konnten, und desshalb Elementarstoffe oder Elemente genannt werden. Die Chemie hat die Aufgabe, die Natur dieser Stoffe zu ergründen, die Gesetze zu erforschen, nach welchen sie in den verschiedenartigen Naturgegenständen vereinigt, und die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die zusammengesetzten Stoffe in ihre nähern und entferntern Bestandtheile zerlegt, und diese wieder zu neuen Verbindungen vereinigt werden können.

Die meisten Elementarstoffe verhalten sich in ihrem reinen Zustande vollkommen indifferent; werden sie aber unter gewissen Umständen mit einander in unmittelbare Berührung gebracht, so besitzen sie das Vermögen, sich mit einander zu homogenen Verbindungen zu vereinigen, in welchen sämmtliche Eigenschaften verschwunden sind, durch welche die einzelnen Bestandtheile in ihrem isolirten Zustande erkannt werden. Die Kraft, mit welcher die heterogenen Theile in den Verbindungen vereinigt sind, ist so gross, dass durch keine mechanische Einwirkung eine Trennung derselben möglich ist. Die meisten Verbindungen der Elementarstoffe sind ferner ausgezeichnet durch bestimmte sogenannte chemische Eigenschaften und durch grosse Neigung unmittelbar mit einander in Verbindung zu treten. Diese chemischen Verhältnisse treten daher bei den meisten Elementarstoffen erst im Momente der Verbindung hervor. Der Sauerstoff und der Schwefel, welche eine so ätzend wirkende Säure, wie die Schwefelsäure bilden können, sind in ihrem reinen Zustande

fast ganz indifferent; ebenso verhalten sich fast alle Metalle und nur die sogenannten Salzbilder, deren einfache Natur am meisten noch bezweifelt werden kann, besitzen Eigenschaften, welche sonst nur bei den Verbindungen der Elemente unter einander beobachtet werden.

Die Elementarstoffe bilden mit einander Verbindungen begabt mit verschiedenen chemischen Charakteren. Eine Klasse dieser Verbindungen zeichnet sich hauptsächlich durch saure, eine andere durch basische, und eine dritte durch mehr oder weniger indifferente Eigenschaften aus. So bilden die *nichtmetallischen Elemente* unter einander (mit Ausnahme des Wasserstoffs) nur saure Verbindungen, während die *Metalle* und der *Wasserstoff* sich mit den nichtmetallischen Stoffen, je nach der Zahl der Atome, welche sich mit einander verbinden, zu basischen, indifferenten und sauren Verbindungen vereinigen.

Diese chemischen Eigenschaften, wodurch sich die Verbindungen der Elementarstoffe unter einander auszeichnen, müssen, wenn sie auch an den isolirten Elementen nicht beobachtet werden, doch ursprünglich denselben zukommen, und da nun die eine Klasse derselben saure und die andere basische Verbindungen bildet, so müssen die der erstern mit ursprünglich sauren und die der letztern mit ursprünglich basischen Eigenschaften begabt sein. Die *Elementarstoffe* selbst zerfallen daher in *basische* und *saure*.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Klassen lässt sich jedoch nicht ziehen; überhaupt sind alle unsere Eintheilungen künstlich, in der Natur selbst ist ein allmäliger Uebergang von der einen Abtheilung zu der andern zu beobachten. Die Elementarstoffe erscheinen in Beziehung auf ihre chemischen Charaktere als Glieder einer gemeinschaftlichen Kette: *Kalium* und *Chlor*, zwei Stoffe, welche sich chemisch vollkommen entgegengesetzt verhalten, sind erstes und letztes Glied dieser Kette. Zwischen beiden reihen sich die andern Grundstoffe in dem Verhältniss ihrer gemeinschaftlichen Eigenschaften an. So folgt auf Kalium das Natrium und auf der entgegengesetzten Seite auf

Chlor das Brom. Je mehr sich die Stoffe vom Kalium entfernen, desto mehr verschwinden die basischen Charaktere, und in demselben Verhältniss treten die entgegengesetzten hervor; umgekehrt verlieren die auf der sauren Reihe ihre sauren Eigenschaften, und nehmen dafür basische an, je weiter sie vom Chlor zu stehen kommen. In der Mitte müssen sich Stoffe befinden, welche sich zum Chlor basisch und zum Kalium sauer verhalten.

Bei den chemischen Verbindungen suchen sich die entgegengesetzten chemischen Eigenschaften der Elemente auszugleichen. Das Produkt der Verbindung ist neutral, wenn sich die chemischen Gegensätze in demselben genau das Gleichgewicht halten; je mehr aber der eine Stoff vorherrschend über den andern ist, desto mehr wird die Verbindung die Eigenschaften des prädominirenden Körpers zeigen. Die Indifferenz des Chlorkaliums erklärt sich durch die Annahme, dass die basische Natur von 1 At. Kalium und die saure von 1 At. Chlor von gleicher Grösse sind. Chlorwasserstoff erscheint als eine starke Säure, weil die basischen Eigenschaften von 1 At. Wasserstoff nicht hinreichen, um die sauren von 1 At. Chlor zu sättigen. Das Ammoniak ist eine basische Verbindung, weil die basischen Eigenschaften von 3 At. Wasserstoff über die schwach sauren Eigenschaften von 1 At. Stickstoff überwiegen. Ebenso erscheint das Kali als eine starke Basis, weil 1 At. Sauerstoff nicht hinreicht, um die basische Natur von 1 At. Kalium zu sättigen, und umgekehrt die Schwefelsäure als eine starke Säure, weil sowohl Sauerstoff als Schwefel zu der sauren Reihe der Elementarstoffe gehören, daher ein chemischer Gegensatz nicht statt findet und eine Ausgleichung der chemischen Eigenschaften nicht eintreten kann. Es ist ein fortwährendes Streben aller Elementarstoffe, sich unter einander so lange und zu immer complicirtern Verbindungen zu vereinigen, bis ihre Verwandtschaften zur Ruhe gebracht sind; und in den ausgezeichneten chemischen Eigenschaften, welche den meisten Verbindungen der Elemente zukommen, beruht die grosse Neigung derselben zu weiterer Verbindung.

Nach der atomistischen Ansicht sind in einer chemischen Verbindung die heterogenen Atomen neben einander gelagert, und mit einer Kraft verbunden, welche jeder mechanischen Einwirkung widersteht. Diese Kraft muss gleich den chemischen Eigenschaften ursprünglich den Atomen zukommen. Ob nun das Verbindungsvermögen der Elemente allein nur abzuleiten ist von dem, denselben zukommenden, chemischen Gegensatze, oder ob neben diesen chemischen Eigenschaften noch eine besondere Kraft, die chemische Kraft oder Affinität anzunehmen ist, oder ob den einzeln Atomen entgegengesetzte freie Elektricität zukomme, durch deren wechselseitige Anziehung die chemische Verbindung erfolgt, sind Fragen, in deren Beantwortung die Chemiker nicht einig sind. Die letztere Hypothese ist namentlich von *Berzelius* am konsequentesten durchgeführt worden. Nach demselben hat jedes Atom eines Stoffes freie positive und negative Elektricität, angehäuft an zwei entgegengesetzten Polen, jedoch in verschiedenen Verhältnissen je nach der Natur der Stoffe. Je basischer ein Körper ist, desto mehr positive Elektricität besitzt derselbe, je saurer derselbe, desto mehr negative Elektricität befindet sich am entsprechenden Pole angesammelt. Die chemische Verbindung erfolgt durch Vereinigung und Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten. Ist in dem negativen Elemente mehr negative Elektricität vorhanden, als in dem positiven, positive, so wird die Verbindung noch negative Elektricität besitzen, d. h. noch mit sauren Eigenschaften begabt sein. Eine nothwendige Folge dieser elektro-chemischen Hypothese ist, dass die wechselseitige Verwandtschaft der Elementarstoffe, d. h. die Neigung sich mit einander zu verbinden, in geradem Verhältnisse stehen muss zu der Grösse des elektrischen oder, was das gleiche ist, des chemischen Gegensatzes. Dieser Annahme widersprechen jedoch die bekanntesten Thatsachen. Nach *Berzelius* ist der Sauerstoff absolut negativ, und der Schwefel der zweite negative Körper in der elektro-chemischen Reihe, und dennoch wird Schwefel und Sauerstoff von Chlor, Brom und Jod aus allen Ver-

bindungen ausgeschieden, worin sie negativ sind. Sauerstoff, Schwefel und Selen bilden in Beziehung ihrer chemischen Eigenschaften eine zu den elektro-negativen Elementen gehörende Gruppe, während der Wasserstoff ein elektro-positiver Körper ist, und dennoch verbindet sich der Schwefel direkt mit dem Sauerstoff, und nur indirekt mit dem Wasserstoff. Ebenso verhalten sich Phosphor und Arsenik. Diese im Widerspruch mit der elektrochemischen Theorie stehenden Thatsachen, deren Zahl bedeutend vergrössert werden kann, mögen immer nur schwierig ihre Erklärung in der Annahme von *Berzelius* finden, dass der Verwandtschaftsgrad der Körper nicht allein von ihrer specifischen Unipolarität abhänge, sondern hauptsächlich abzuleiten sei von der Intensität ihrer Polarität im Allgemeinen, so dass angenommen werden müsse, die Ursache, dass der Schwefel eher mit dem Sauerstoff sich verbinde, als mit dem Wasserstoff, beruhe darauf, dass, obgleich Schwefel und Sauerstoff gleiche Unipolarität besitzen, dennoch der positive Pol des Schwefels eine grössere Quantität von der negativen Elektricität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs neutralisire, als der positive Pol des Wasserstoffs neutralisiren kann.

Nach der elektro-chemischen Theorie hängen die chemischen Eigenschaften der oxydirten Körper ausschliesslich von der Unipolarität ihres elektro-positiven Elementes, d. h. von ihrem Radical ab. Ist das Radical negativ, so ist es auch das Oxyd, und ist jenes positiv, so ist auch die Verbindung positiv; der Sauerstoff selbst, obgleich das elektro-negativste Element, verhält sich in seinen Verbindungen ganz indifferent. Nach dieser Ansicht rühren die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure nur von Schwefel her. Wenn aber in der That der Sauerstoff in seinen Verbindungen eine so indifferente Rolle spielt, wie ihm *Berzelius* zuschreibt; warum ist denn die Schwefelsäure eine stärkere Säure als die schweflige? Müsste nicht nothwendig Mangansäure und Uebermangansäure basische Eigenschaften haben? und woher rühren die elektro-negativen Eigenschaften des Cyan's, da doch

das Eisen ein elektro-positives Metall ist? Ferner ist es überhaupt denkbar, dass in dem undurchdringlichen, nicht mehr theilbaren gleichartigen Atome eine elektrische Vertheilung in Polen, bei dem grossen Bestreben der entgegengesetzten Elektricitäten sich auszugleichen, vorkommen kann? Aber auch angenommen, es bestehe eine solche polare Vertheilung, durch welche Kraft, bleiben nach stattgefundener Verbindung die heterogenen Atome vereinigt, da bekanntlich das Anziehungsvermögen der entgegengesetzten Elektricitäten im Momente ihrer Vereinigung verschwindet?

Diese wenigen Betrachtungen mögen hinreichen, um zu zeigen, dass die elektro-chemische Theorie nur gezwungen die Erscheinungen zu erklären vermag, welche bei chemischen Verbindungen beobachtet werden, daher die Annahme einer eigenthümlichen chemischen Kraft gerechtfertigt erscheint. Da aber bei jeder chemischen Verbindung elektrische Erscheinungen beobachtet werden, so nimmt *L. Gmelin* an, das die Verbindung der Elemente 1) durch die wechselseitige Verwandtschaft und 2) durch die Anziehung der in beiden Elementen vorkommenden freien entgegengesetzten Elektricitäten bewirkt werde; indem sich nur die beiden Elektricitäten ausgleichen und zu Null werden, bleiben mittelst der Affinität die Bestandtheile vereinigt. Nichts aber spricht für das Vorhandensein freier Elektricität in den einzelnen Atomen; dieselbe wird erst beobachtet in dem Momente, indem bei der unmittelbaren Berührung der Atome die Affinität sich zu äussern beginnt. In jedem Atom eines Elementes ist daher die Elektricität in ihrem ruhenden Zustande anzunehmen, die Vertheilung derselben ist nur Folge der chemischen Action, und in dem Verhältniss, als die wechselseitige chemische Thätigkeit zunimmt, steigert sich auch die elektrische Spannung. Ist die Verbindung erfolgt, so haben sich auch die entgegengesetzten Elektricitäten ausgeglichen. In der Verbindung selbst aber muss in dem Atome eines Elementes freie positive und in dem des andern freie negative Elektricität zurückbleiben; ist die Verbindung ein Nicht-

leiter, so muss sich der polare Zustand erhalten; ist sie aber ein Leiter, so muss eine Ausgleichung durch die Verbindung selbst erfolgen.

Es ist bereits angedeutet worden, dass die, durch die chemische Verbindung zur Ruhe gebrachte entgegengesetzte, Elektricität nicht die Ursache der fortdauernden Verbindung sein kann. Das Gleiche gilt aber auch für die chemische Anziehung; denn, indem sich in der Verbindung die sauren und basischen Eigenschaften der Elemente ausgleichen, entsteht, gleich der Null Elektricität, ein indifferenter Zustand.

Obgleich nun die Elemente ursprüngliche saure und basische Eigenschaften besitzen, so beobachten wir diese doch erst in den chemischen Verbindungen derselben; die meisten Elemente verhalten sich, wie bereits bemerkt, indifferent; ja selbst das Kalium oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur in vollkommen wasserfreier Luft. Bei der Verbindung verschwinden die physicalischen Eigenschaften der Bestandtheile und die Verbindung selbst ist mit neuen begabt. Dasselbe Element ist in seinen chemischen Verbindungen etwas ganz anderes, als in seinem reinen Zustande. Noch nie ist der Schwefel in der Schwefelsäure gesehen worden; ja es könnte sogar die Frage aufgeworfen werden, ob der Schwefel in der Schwefelsäure noch dieselbe Substanz sei, als der Schwefel im Schwefelkohlenstoff? In dem Momente aber, als der Schwefel aus seinen chemischen Verbindungen ausgeschieden wird, erscheint er wieder begabt mit allen seinen physicalischen Verhältnissen. Diese physicalischen sogenannten äussern Verhältnisse müssen den chemischen gleichsam innern entgegenwirken; und in einer chemischen Verbindung müssen sich die Elemente, da die physicalischen Verhältnisse aufgehoben sind, in einem Zustande befinden, in welchem alle fähig sind, sich mit einander zu vereinigen.

Als Resultat dieser wenigen Betrachtungen ergibt sich hinreichend, dass unsere Kenntnisse über die ursprünglichen Verwandtschaftsverhältnisse der Körper immer noch sehr mangelhaft sind,

und dass namentlich die elektrochemische Theorie keine genügende Erklärung zu geben vermag. Diese Schwierigkeiten, welche sich schon bei Betrachtung der unorganischen Verbindungen ergeben, vermehren sich noch bedeutend bei der der organischen, wegen den complicirtern Atomverhältnissen, welche in denselben beobachtet werden. Eine dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft entsprechende Theorie muss ebenso konsequent die Thatsachen der organischen Chemie, wie die der unorganischen zu erklären im Stande sein; beide Klassen von Verbindungen sind nach denselben Gesetzen gebildet und:

„*die Anwendung des, von der Verbindungsweise der Elemente „in der unorganischen Natur, Bekannten auf die Beurtheilung ihrer „Verbindungen in der organischen, muss der Leitfaden sein, durch „den wir hoffen dürfen, zu richtigen und konsequenten Vorstellun„gen über die Zusammensetzungsweise der unter dem Einflusse des „Lebensprozesses entstehender Körper zu gelangen.* In der leben„den Natur gehen physische und chemische Erscheinungen vor, „die so verschieden von denen der unorganischen sind, dass „wohl angenommen werden könnte, die Lebenserscheinungen „beruhten auf einer eigenen, der unorganischen Natur fremden „Kraft, der *Lebenskraft.* Allein, wenn wir die Einzelnheiten der „Wirkung dieser Kraft untersuchen, erkennen wir das Spiel der „gewöhnlichen Naturkräfte, gestellt unter die Einwirkung einer „Menge verschiedenartiger Verhältnisse, welche die Verschie„denheit der Wirkungen hervorrufen. Wir sind noch weit ent„fernt zu begreifen, wodurch alle Lebenserscheinungen bedingt „werden; aber aus dem Theil derselben, dessen Entschleierung „uns geglückt ist, liegt klar vor Augen, dass, wenn mit Le„benskraft etwas anderes verstanden wird, als die eigenen, auf „verschiedene Weise zusammenwirkenden Umstände, unter de„nen die gewöhnlichen Naturkräfte in der organischen Natur in „Wirksamkeit gesetzt werden, wenn man darunter eine eigene „besondere Naturkraft versteht, diese Naturkraft eine hypothe„sische, ihrem Dasein nach unerwiesene, und deren Voraus-

„setzung einer von den vielen Fällen ist, wovon wir, nach *Alexanders* Beispiel, den Knoten zerhauen, statt ihn zu lösen. „Es zeigte sich bald, dass eine einzige allgemeine Lebenskraft „unzureichend wäre für unsere Erklärungen, dass wir nicht nur „eine besondere Lebenskraft für jede Art lebender Wesen an„nehmen müssten, sondern auch, dass sie die Produkte des „Lebensprozesses, wenn sie von dem lebenden Körper getrennt „wären, begleite, weil sie in unsern mit ihnen angestellten „Untersuchungen, Metamorphosen durchlaufen, und neue, nach „Art der organischen Natur zusammengesetzte Körper hervor„bringen, ohne dass sie dem Einfluss des Organismus lebender „Körper ausgesetzt sind, und nur den in der unorganischen „Natur wirkenden Kräften gehorchen. Allein gleiche Kräfte „setzen gleiche Naturgesetze voraus, und daraus folgt, dass „das, was wir von den Gesetzen für die Verbindung der Ele„mente in der unorganischen Natur erfahren haben, auch an„wendbar sein muss auf deren Verbindungen in der organi„schen."

In diesen Worten von *Berzelius* (Pogg Annal. XLVII, 290 u. 291) sind die Grundsätze ausgesprochen, welche mich bei Ausarbeitung vorliegenden Werkes leiteten. Ich theile die allerdings hypothetischen Ansichten mit, welche ich namentlich im allgemeinen Theile desselben befolgte.

1) Alle Elementaratome besitzen ursprünglich saure und basische Eigenschaften, jedoch in allen möglichen Abstufungen, so dass nicht 2 Elemente vorkommen, welche sich ganz gleich verhalten; ein schwach saurer Körper verhält sich basisch gegen einen stark sauren etc.

2) Sämmtliche Atome der Elemente enthalten, neben den chemischen Eigenschaften, Elektricität, Magnetismus und eine eigenthümliche chemische Kraft, welche in ihren Wirkungen mit dem Magnetismus übereinkommt, *im ruhenden Zustande.*

3) Kommen zwei Elemente in unmittelbare Berührung, so bewirkt der chemische Gegensatz derselben eine Vertheilung die-

ser Kräfte in Pole, und die polare Vertheilung ist um so grösser, je grösser der chemische Gegensatz.

4) Die gleiche polare Vertheilung bewirkt auch die Wärme, das Licht; und jedes polare Element besitzt die Fähigkeit in einem andern sowohl gleichartigen als ungleichartigen denselben polaren Zustand hervorzurufen; jedoch sind Wärme und Licht wahrscheinlich die Ursache jeder polaren Vertheilung.

5) Die physicalischen Eigenschaften der Elemente wirken der chemischen Verbindung und namentlich der polaren Vertheilung entgegen.

6) Bieten die physicalischen Eigenschaften keinen grossen Widerstand dar, oder sind die wechselseitigen chemischen Eigenschaften sehr gross, und findet in Folge dieser eine starke polare Vertheilung statt, so erfolgt die Verbindung sehr leicht. Ist hingegen der chemische Gegensatz sehr schwach, oder ist das physicalische Hinderniss (Cohäsion etc.) sehr gross, und findet demnach nur eine schwache polare Vertheilung statt, so muss, wenn die Verbindung erfolgen soll, der polare Zustand durch Wärme oder Licht oder durch ein polares Atom vergrössert werden; die ursprünglich chemischen Eigenschaften erleiden jedoch keine Veränderung. Durch die polare Vertheilung erhält jedes Atom einen positiv und negativ elektrischen und chemischen Pol; bei der chemischen Verbindung gleichen sich die chemischen Eigenschaften der Elemente mehr oder weniger, die entgegengesetzten Elektricitäten ganz aus, während durch die entgegengesetzten chemischen Pole die Elemente verbunden bleiben. Die chemischen Eigenschaften der Verbindung werden allein bedingt durch die chemischen Verhältnisse der Bestandtheile. Das Verbindungsvermögen der Elemente aber ist nicht allein abhängig von dem chemischen Gegensatz, sondern von dem Beharrungsvermögen derselben in ihrem physicalischen Zustande, so wie von dem Grade der polaren Vertheilung. Da die Kraft, durch welche die Atome in einer chemischen Verbindung vereinigt sind, unabhängig ist von den chemischen Eigenschaften, welche sich stets

gleich bleiben, und durch Wärme und andere Einwirkung gesteigert werden kann, so versteht es sich von selbst, dass, unter günstigen Verhältnissen, wenn z. B. die physicalischen Eigenschaften keinen grossen Widerstand darbieten, die Verbindung zweier Elemente, welche in chemischer Beziehung mit einander übereinkommen, leichter von statten gehen kann, als im umgekehrten Falle. Der Schwefel verbindet sich leichter mit dem Sauerstoff als mit dem Wasserstoff, nicht weil der chemische Gegensatz grösser ist, sondern weil die physicalischen Verhältnisse des Sauerstoffs weniger Widerstand darbieten, als die des Wasserstoffs. Wird daher der Schwefel im Sauerstoff erhitzt, so tritt bald ein Moment ein, bei welchem der wechselseitige polare Zustand so gross ist, dass die beiderseitigen physicalischen Verhältnisse überwunden werden. Noch mehr ist diess beim Phosphor der Fall.

7) Da in jeder chemischen Verbindung die entgegengesetzten chemischen Pole der einzeln Elemente sich fortdauernd anziehen, so muss auch in jeder chemischen Verbindung zweier Elemente ein polar chemischer Gegensatz vorkommen.

$$- 0 + - 0 +$$

Dieser polare Zustand einer Verbindung erster Ordnung ist die Ursache, dass sich dieselbe leichter mit einander verbinden, als die Elemente selbst, in welchen keine polare Vertheilung vorkommt. Dasselbe gilt auch für die Verbindung höherer Ordnung; die Neigung zu ferneren Verbindungen nimmt aber in denselben ab, weil sich die chemischen Eigenschaften immer mehr und mehr ausgleichen, und ausserdem jede neu entstandene chemische Verbindung mit neuen physicalischen Eigenschaften begabt ist, welche gleichfalls der weitern Verbindung entgegenwirken. In diesem polar chemischen Zustande, in welchem sich jede chemische Verbindung befindet, liegt die Ursache, dass oft sehr geringe Quantitäten mancher Verbindungen hinreichen, um in andern Zersetzungen zu veranlassen, ohne selbst mit den Produkten der Zersetzung in Verbindung zu treten.

8) Bei der Zersetzung einer chemischen Verbindung durch

sogenannte einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, bietet der eine oder andere Bestandtheil in der Verbindung dem einwirkenden einen grössern chemischen Gegensatz dar; in Folge desselben findet eine grössere polare Vertheilung statt, und dadurch werden in der neuen Verbindung die dasselbe constituirenden Bestandtheile auch inniger gebunden.

9) Verbinden sich mit einem Atome eines Elementes mehrere Atome eines andern, so bewirkt der freie chemische Pol des ersten Atoms in den übrigen gleichartigen Atomen eine polare Vertheilung; so entsteht ein durch polare Anziehung vereinigtes, aus mehrern gleichartigen Atomen bestehendes, zusammengesetztes Atom, welches sich mit dem einfachen Atom des andern Elementes verbindet. So ist z. B. die Salpetersäure eine Verbindung von einem zusammengesetzten, aus 5 einzelnen Atomen bestehenden, Atom Sauerstoff mit einem einfachen Atom Stickstoff, oder sie besteht aus einem Atom Stickstoff und zwei zusammengesetzten Atomen Sauerstoff, welche sich an die beiden Pole des Stickstoffatoms anlegen.

$$-O+-O+-N+-O+-O+-O+$$

Die einzelnen Atome Sauerstoff sind demnach durch die entgegengesetzten Pole vereinigt, und die letzten Atome desselben haben freie Pole. Kommt mit der Salpetersäure Silber in Berührung, so bewirken diese freien Pole sogleich eine polare Vertheilung im Silber, und da nun verschiedene Atome noch einen chemischen Gegensatz darbieten, welcher zwischen gleichartigen nicht statt findet, so geht der Sauerstoff mit dem Silber in Verbindung; dazu kommt noch die Verwandtschaft des Silberoxyds zu der Salpetersäure. Aber auch Metalle, wie z. B. Zinn, welche sich mit der Salpetersäure im oxydirten Zustande nicht verbinden, müssen aus demselben Grunde leichter durch Salpetersäure oxydirt werden, als durch reines Sauerstoffgas.

10) Jedes Atom eines Elementes verliert seinen polar-chemischen Zustand, wenn es aus seinen Verbindungen abgeschieden wird und seine physicalischen Verhältnisse wieder angenommen hat,

indem sich die entgegengesetzten Pole wieder ausgleichen. Kommt aber das polare Atom in dem Momente, in dem es sich aus einer Verbindung trennt, mit einem andern in Berührung, so bewirkt es sogleich in demselben eine polare Vertheilung, und die Verbindung geht auch selbst dann von statten, wenn die Elemente sich im isolirten Zustande nicht verbinden können, weil nun die physicalischen Verhältnisse kein Hinderniss darbieten.

11) Unter gewissen Bedingungen, namentlich durch Zersetzung unorganischer Verbindungen unter Mitwirkung der Lebensthätigkeit der Pflanzen und des Lichts, vereinigen sich die in den Verbindungen vorkommenden gleichartigen polaren Atome zu zusammengesetzten Atomen, welche zusammengesetzte gleichartige Atome sich theils unter einander, theils mit andern einfachen Atomen verbinden. Diese zusammengesetzten Atome verhalten sich in ihren Verbindungsverhältnissen ganz wie einfache. Die, unter Mitwirkung der Lebensthätigkeit in den Organen der Pflanzen durch Zersetzung unorganischer Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, gebildete zusammengesetzte Verbindungen, welche bis jetzt noch nicht künstlich unmittelbar aus den einfachen Atomen die Elemente dargestellt werden konnten, und aus denen die Hauptmasse der Pflanzen und Thiere bestehen, werden desshalb organische Verbindungen genannt, während diejenigen, welche unmittelbar, d. h. ohne Mitwirkung der Lebensthätigkeit, aus den Elementarstoffen gebildet werden können, und aus welchen das ganze Mineralreich besteht, als unorganische erscheinen.

Bis jetzt ist es weder gelungen, alle Elemente mit einander zu verbinden, noch künstlich aus einfachen gleichartigen Atomen zusammengesetzte zu bilden, weil die Mittel nicht bekannt sind, alle Stoffe, welche direkt nicht verbindbar sind, aus chemischen Verbindungen abzucheiden, und sie im Momente der Ausscheidung in ihrem polaren Zustande mit einander in Berührung zu bringen, und ferner nicht alle Bedingungen ermittelt sind, durch

welche die polare Vertheilung in den einfachen Atomen erregt wird.

Wenn es jedoch auch nicht gelingen sollte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Zucker zu bereiten auf ähnliche Weise, wie sich schwefelsaures Kali aus Schwefel, Sauerstoff und Kalium darstellen lässt, so liegen bereits hinreichende Thatsachen vor, die mit Bestimmtheit zu der Annahme berechtigen, dass es gelingen werde, Zucker, Stärkmehl, organische Salzbasen etc. theils durch Zersetzung, theils durch Verbindung organischer Stoffe darzustellen.

Die organische Chemie erhielt von dem Zeitpunkte an eine sichere Basis, wo der rein analytische Weg bei den Untersuchungen in derselben betreten wurde. So lange nicht die Elementarzusammensetzung einer organischen Verbindung und der Produkte bekannt ist, in welche dieselben durch mancherlei Einwirkungen zerfallen kann, so lange lassen sich die Beziehungen nicht feststellen, welche zwischen diesen Produkten und der ursprünglichen Substanz statt finden, und es unterliegt keinem Zweifel die Entdeckung der Apparate, welche gegenwärtig allgemein zur Analyse organischer Körper angewandt werden, ist die wichtigste, welche je für die wissenschaftliche Begründung der organischen Chemie gemacht worden ist.

Allgemeiner Theil.

Organische Radicale.

I.

Zusammensetzung der organischen Radicale. Vergleichung der organischen Verbindungen mit den unorganischen.

§. 1. Die Pflanzen und Thiere bestehen ihrer Hauptmasse nach aus eigenthümlichen chemischen Verbindungen, welche unmittelbar aus ihren Bestandtheilen nicht darstellbar sind, sondern zu ihrer Bildung entweder der Mitwirkung der Lebensthätigkeit oder anderer prädisponirender Kräfte bedürfen. Diese chemischen Verbindungen, seien es natürliche oder künstlich hervorgebrachte, werden organische Verbindungen genannt.

§. 2. Die organischen Verbindungen, aus welchen die Pflanzen und Thiere bestehen, enthalten nur wenige Elementarstoffe, welche in verschiedenen Verhältnissen und auf verschiedene Weise, ja oft sogar nach denselben Atomverhältnissen mit einander vereinigt, Verbindungen hervorbringen, welche in physicalischen, chemischen und physiologischen Beziehungen die grösste Mannigfaltigkeit darbieten. Nur die aus *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlenstoff* und *Stickstoff* bestehenden Verbindungen sind geeignet zum Ersatz des durch die Lebensthätigkeit verbrauchten Materials; einige Verbindungen jedoch enthalten noch Schwefel und Phosphor. Die übrigen Elementarstoffe, so wie die meisten unorganischen Verbindungen, üben in der Regel, wenn sie in den Organismus gelangen und nicht wieder aus demselben entfernt werden, und nicht zur Erreichung bestimmter Verrichtungen nothwendig sind, eine Reaktion auf denselben aus, welche öfters das Erlöschen der Lebensthätigkeit zur Folge hat. Künstlich, aber fast allein nur durch Zersetzung der in der Natur vorkommenden organischen Stoffe, können auch Verbindungen dargestellt werden, in welchen auch die übrigen Elementarstoffe als Bestandtheile auftreten, und welche, was die Zusammensetzung anbetrifft, ganz mit den natürlichen übereinstimmen.

Die organischen Verbindungen sind in den Pflanzen und Thieren oft mit unorganischen verbunden; die letztern können jedoch von den erstern getrennt werden, ohne Zerstörung der organischen Zusammensetzung. Mehrere dieser unorganischen Verbindungen sind für die Entwicklung und das Gedeihen der Thiere und Pflanzen unumgänglich nöthig. Zu den Elementen, welche bis jetzt in den Thieren und Pflanzen sowohl in organischer als unorganischer Verbindung gefunden wurden, gehören folgende: ***Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Phosphor*** (Arsenik?), ***Silicium, Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Magnium, Aluminium, Mangan, Eisen, Kupfer.***

§. 3. Sämmtliche organische Verbindungen lassen sich auf zusammengesetzte Stoffe zurückführen, welche sich in chemischer Beziehung ganz wie Elemente verhalten, und in ihren Verbindungsverhältnissen genau dieselben Gesetze befolgen, nach welchen sich die Elementarstoffe unter einander vereinigen. Diese zusammengesetzten Körper, welche in ihren Verbindungen die Rolle der Elementarstoffe übernehmen, werden *organische* oder *zusammengesetzte Radicale* genannt.

§. 4. Die organische Chemie hat die Aufgabe, alle Verbindungen der zusammengesetzten Radicale zu untersuchen, mögen dieselben in den Pflanzen und Thieren vorkommen, oder künstlich erhalten werden. Die *organische Chemie* oder richtiger *die Chemie der organischen Verbindungen* wird desshalb auch *die Chemie der zusammengesetzten Radicale* genannt, während unter *unorganischen* die *Chemie der Elementar-Radicale* verstanden wird.

§. 5. Nur wenige zusammengesetzte Radicale sind im reinen Zustande bekannt. Bei den Versuchen, dieselben aus ihren Verbindungen abzuscheiden, zerfallen sie meistens wegen ihrer zusammengesetzten Natur in neue Radicale, welche sogleich wieder in neue Verbindungen treten. Die Existenz derselben geht jedoch aus den Verbindungen hervor, welche sie mit andern, sowohl einfachen als zusammengesetzten Stoffen bilden. *Jede organische Verbindung* ist für *ein zusammengesetztes Radical* zu halten, wenn sie:

a. *die Fähigkeit besitzt, mit Elementarstoffen eine Reihe äquivalenter Verbindungen zu bilden;*
b. *in Verbindungen durch einfache Stoffe vertreten werden kann;*
c. *selbst einfache Körper zu ersetzen im Stande ist, ohne dass der Charakter der chemischen Verbindung eine wesentliche Veränderung erleidet;*
d. *gleich den Elementenstoffen die Eigenschaft besitzt, sich in verschiedenen Atomverhältnissen sowohl mit den Elementen als mit andern zusammengesetzten Radicalen zu verbinden.*

Selten ist es jedoch der Fall, dass eine organische Verbindung, welche für ein zusammengesetztes Radical zu halten ist, sämmtlichen vier Bedingungen entspricht.

§. 6. Die zusammengesetzten Radicale enthalten fast ohne Ausnahme *mehrere Atome eines Elementarstoffes* durch polare Anziehung (s. Einleitung) so mit einander vereinigt, dass sie in ihren Verbindungen die Rolle *eines einfachen Atoms* übernehmen. Dieses *zusammengesetzte Atom* stellt entweder *für sich* oder in Verbindung mit einem andern einfachen oder zusammengesetzten Atome ein zusammengesetztes Radical dar.

Die Anzahl der einfachen Atome in den zusammengesetzten wechselt in den vielfachsten Verhältnissen.

§. 7. Nach der Zahl der *verschiedenen* Elementarstoffe, aus welchen die zusammengesetzten Radicale bestehen, zerfallen dieselben in:

a. *singuläre Radicale;*
b. *binäre* -
c. *ternäre* -
d. *quaternäre* -

Die *singulären Radicale* bestehen aus:
einem *zusammengesetzten Atom Kohlenstoff.*

Die *binären Radicale* können bestehen aus:
a. einem *zusammengesetzten Atom Kohlenstoff* und einem *einfachen* oder *zusammengesetzten Atom Stickstoff;*
b. einem *zusammengesetzten Atom Kohlenstoff* und einem *zusammengesetzten Atom Wasserstoff;*
c. einem *einfachen oder zusammengesetzten Atom Stickstoff* und einem *zusammengesetzten Atom Wasserstoff.*

Die *ternären Radicale* können bestehen aus:
a. *einfachen* und *zusammengesetzten Atomen Kohlenstoff, Stickstoff* und *Wasserstoff;*
b. *einfachen* und *zusammengesetzten Atomen Kohlenstoff, Arsenik* (Phosphor) und *Wasserstoff.*

Die *quaternären Radicale* können zusammengesetzt sein aus:
einfachen und *zusammengesetzten Atomen Kohlenstoff, Stickstoff, Arsenik (Phosphor)* und *Wasserstoff.*

§. 8. *Kohlenstoff, Stickstoff, Arsenik* und *Phosphor,* welche in den binären, ternären und quaternären Radicalen gemeinschaftlich zu einem Körper verbunden gedacht werden müssen, sind diejenigen Bestandtheile derselben, welche als sich gegenseitig in den Verbindungen vertretend angesehen werden können, desshalb lassen sich sämmtliche zusammengesetzte Radicale auf *singuläre* und *binäre* zurückführen.

Die *allgemeinen Formeln* für die *singulären Radicale* sind sodann:

$$C_x; \left.\begin{matrix}C_x\\N_x\end{matrix}\right\}; \left.\begin{matrix}C_x\\A_{sx}\end{matrix}\right\}; \left.\begin{matrix}N_x\\A_{sx}\end{matrix}\right\} \ldots\ldots$$

Die *binären Radicale* entsprechen *folgenden Formeln:*

$$C_x\ H_x; \left.\begin{matrix}C_x\\N_x\end{matrix}\right\} H_x; \left.\begin{matrix}C_x\\A_{sx}\end{matrix}\right\} H_x; \left.\begin{matrix}C_x\\N_x\\A_x\end{matrix}\right\} H_x \ldots\ldots$$

In den singulären Radicalen haben sich, wie aus den Formeln hervorgeht, entweder *mehrere einfache* Atome Kohlenstoff zu *einem* zusammengesetzten Atom, oder *ein* und *mehrere* Atome Kohlenstoff und Stickstoff (Phosphor und Arsenik) gemeinschaftlich zu *einem* zusammengesetzten Atom vereinigt. *Singuläre Radicale*, bestehend aus mehreren Atomen *Kohlenstoff*, finden sich in der Kleesäure $= C_2\ O_3$; Croconsäure $= C_5\ O_4$, Rhodizonsäure $= C_7\ O_7$ (?); Mellithsäure $= C_4\ O_3$ und in der Mesoxalsäure $= C_3\ O_4$ (?). Die Kleesäure ist eine Verbindung eines zusammengesetzten Radicals, bestehend aus zwei einfachen Atomen Kohlenstoff, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff. Die Kleesäure verhält sich nicht zur Kohlensäure wie die Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure; denn die 2 Atome Kohlenstoff in der Kleesäure müssen in der Verbindung mit dem Sauerstoff als ein untheilbares, gleichsam einfaches Atom betrachtet werden, während in der Unterschwefelsäure zwei einzelne Atome Schwefel anzunehmen sind. Die Kohlensäure verhält sich daher zur Kleesäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure. Das zusammengesetzte Atom wird *Oxatyl* genannt. Die Kleesäure ist daher Oxatylsäure, und der sogenannte anderthalb Chlorkohlenstoff $= C_2\ Chl_3$ die der Kleesäure entsprechende Chlorverbindung oder dreifach Chloroxatyl. Wie in der Kleesäure *zwei* einzelne Atome Kohlenstoff verbunden sind, haben sich in der Croconsäure *fünf* einzelne Atome zu einem einzigen vereinigt, und dieses zusammengesetzte Atom ist als Ganzes mit dem Sauerstoff verbunden.

Zu den *singulären Radicalen*, bestehend aus *Kohlenstoff* und *Stickstoff*, gehören Cyan $= NC_2 = \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$; Paraban $= NC_3 = \left.\begin{matrix}N\\C_3\end{matrix}\right\}$. Im Cyan sind zwei einzelne Atome Kohlenstoff und ein einfaches Atom Stickstoff zu einem gemeinschaftlichen Atome vereinigt.

In den *binären Radicalen*, welche aus mehreren Atomen *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* bestehen, haben sich zuerst die einfachen Atome Kohlenstoff, und die einfachen Atome Wasserstoff zu singulären Atomen vereinigt, und diese einzelnen singulären Atome sind dann unter einander zu binären Radicalen verbunden.

Die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radicale sind die zahlreichsten in der organischen Natur, und beide Elemente vereinigen sich in den mannigfachsten Verhältnissen. In manchen zusammengesetzten Radicalen, z. B. im Benzoyl und Spiroyl ist sowohl das absolute als relative Verhältniss der einzelnen Atome Kohlenstoff und Wasserstoff vollkommen gleich, und dennoch sind es verschiedene Körper, weil die Verbindungen mit dem Sauerstoff und den übrigen Elementarstoffen ganz von einander abweichen. Hieraus geht hervor, dass die Art und Weise, wie sich die einfachen Atome Kohlen- und Wasserstoff zu singulären, und diese sich mit einander zu binären Radicalen vereinigen, oft sehr verschieden ist, und dass in dieser ungleichen Verbindung die Verschiedenheit solcher gleich zusammengesetzter Radicale ihre Erklärung findet. In andern Fällen ist das absolute Verhältniss der einzelnen Atome im Radical gleich, aber das relative verschieden, wie z. B. im Terpentinöl und Citronenöl, welche beide der Formel $C_5 H_4$ entsprechen; 1 Atom Terpentinöl besteht aber aus $C_{20} H_{16}$ und 1 Atom Citronenöl aus $C_{10} H_8$. Diese und ähnliche in der Natur vorkommende Verbindungen verhalten sich ganz wie Radicale; andere werden durch Zersetzung organischer Stoffe erhalten, wie Elayl und Naphtalin, und sind in reinem Zustande bekannt.

In den *binären Radicalen*, welche aus *Kohlenstoff*, *Stickstoff* und *Wasserstoff* bestehen, bilden die einfachen Kohlen- und Stickstoffatome ein gemeinschaftliches singuläres Atom, welches sich mit dem singulären Wasserstoffatome vereinigt. Hieher gehören eine Reihe von Verbindungen, welche *Voelckel* bei der Zersetzung der Schwefelblausäure, der Ueberschwefelblausäure und des schwefelblausauren Ammoniaks entdeckt hat, wie *Xanthēn* $= N_2 C_3 H_4 = \left.\begin{matrix}N_2\\C_3\end{matrix}\right\} H_4$; Phaiēn $= N_6 C_8 H_4 = \left.\begin{matrix}N_6\\C_8\end{matrix}\right\} H_4$; Leucēn $= AN_5 C_6 H_5 = \left.\begin{matrix}N_5\\C_6\end{matrix}\right\} H_5$; Alphēn $= N_{10} C_{10} H_{10} = \left.\begin{matrix}N_{10}\\C_{10}\end{matrix}\right\} H_{10}$, etc. Das Gleiche gilt auch für die *Radicale*, welche aus *Kohlenstoff*, *Arsenik* (oder *Phosphor*) und *Wasserstoff*, z. B. Kakodyl $= C_4 Ar H_6 = \left.\begin{matrix}C_4\\As\end{matrix}\right\} H_6$, oder aus *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Arsenik* (oder *Phosphor*) und *Wasserstoff* bestehen.

Nach *Berzelius* bilden in den aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Radicale entweder Kohlen- und Wasserstoff zusammen den basischen, und der Stickstoff den sauren Bestandtheil, oder sie bestehen aus Kohlenwasserstoff und Kohlenstickstoff, oder aus Kohlenwasserstoff und Stickwasserstoff.

In den singulären Radicalen findet zwischen den einzelnen, durch polare Anziehung mit einander verbundenen Atomen entweder kein oder ein nur unbedeutender chemischer Gegensatz statt. In den binären Radicalen hingegen ist das zusammengesetzte Atom Wasserstoff noch durch seine basischen Eigenschaften mit dem zusammengesetzten Atom Kohlenstoff, oder Kohlenstoff und Stickstoff verbunden.

§. 9. *Kohlenstoff, Stickstoff (Phosphor* und *Arsenik)*, welche in ihren chemischen Verhältnissen sehr mit einander übereinkommen und sich mit Wasserstoff zu Radicalen verbinden, können *organische Radicalbilder* genannt werden; die übrigen Elementarstoffe gehen nicht in die Zusammensetzung der organischen Radicale ein; sie besitzen aber die Fähigkeit, sich mit denselben zu verbinden.

Berzelius, Liebig und *Wöhler, Zeise* und andere Chemiker nehmen auch Radicale an, bestehend aus: *Kohlenstoff* und *Sauerstoff; Kohlenstoff, Wasserstoff* und *Sauerstoff; Kohlenstoff, Wasserstoff* und *Schwefel; Kohlenstoff, Stickstoff* und *Sauerstoff; Kohlenstoff, Stickstoff* und *Schwefel* etc.

Bekanntlich halten einige Chemiker sämmtliche Hydrate der Sauerstoffsäuren für Wasserstoffsäuren von zusammengesetzten Sauerstoff-haltigen Radicalen. Diese Hypothese ist in §. 37 näher entwickelt.

Die eigenthümlichen Verhältnisse der Kleesäure, namentlich ihre stark sauren Eigenschaften, verglichen mit denen der Kohlensäure, haben *Berzelius* und *Liebig* bestimmt, in der Kleesäure ein aus $C_2 O_2$ bestehendes saures Radical anzunehmen, welches sie ebenfalls *Oxatyl* genannt haben. Die Formel für die Kleesäure ist dann $(C_2 O_2)$ O, d. h. sie besteht aus 1 At. Oxatyl und 1 At. Sauerstoff. Für die Existenz eines solchen Radicals, welches jedoch nicht mit Kohlenoxyd verwechselt werden darf, spricht die Fähigkeit des Kaliums bei erhöhter Temperatur mit dem Kohlenoxyd eine Verbindung zu bilden, welche unter gewissen Umständen in kleesaures und croconsaures Kali zerfällt.

Liebig und *Wöhler* haben gezeigt, dass alle Verhältnisse des Bittermandelöls sich sehr gut erklären lassen, wenn in demselben ein ternäres aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehendes Radical $= C_{14} H_5 O_2$ angenommen wird. Dieses Radical bildet mit 1 At. Wasserstoff das Bittermandelöl, mit 1 At. Sauerstoff die Benzoesäure, und besitzt ferner die Fähigkeit, sich mit Chlor, Brom, Jod etc. zu verbinden. Z. B.

$$C_{14} H_5 O_2 + H_2$$
$$C_{14} H_5 O_2 + O$$
$$C_{14} H_5 O_2 + Br.$$

u. s. w.

Wird der Grundsatz festgehalten, dass die organischen Radicale in ihren Verbindungen genau die Rolle eines Elementes übernehmen, so lässt sich allerdings annehmen, dass eine Verbindung, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die Eigenschaften eines Ra-

dicals, d. h. die Fähigkeit besitzen kann, sich mit andern Stoffen wie ein einfacher Körper zu verbinden. Mit dem Begriff eines zusammengesetzten Radicals ist jedoch nothwendig verbunden, dass einzelne Bestandtheile demselben nicht ohne vollständige Zersetzung entzogen werden können. Bittermandelöl sowohl wie die Benzoesäure können ihren Sauerstoff theilweise und ganz verlieren, ohne dass der Kohlenwasserstoff in diesen Verbindungen eine Aenderung erleidet. Bei der Bildung des Hydrobenzamids geht sämmtlicher Sauerstoff des Bittermandelöls mit dem Wasserstoff des Amoniaks in Verbindung, während sich der Stickstoff mit dem Kohlenwasserstoff des erstern vereinigt. Der Umstand, dass diese Verbindung wieder durch Wasserzersetzung in Bittermandelöl und Ammoniak übergeführt werden kann, beweist, dass bei der Reduction des Bittermandelöls der vorhandene Kohlenwasserstoff keine Aenderung erleidet, und dass der Sauerstoff mit demselben im Bittermandelöl auf ähnliche Weise verbunden ist, wie der Sauerstoff mit dem Schwefel in der schwefligen Säure. Die Verbindung $C_{14} H_5 O_2$, welche mit dem Amid (NH_2) Benzamid bildet, verhält sich zur Benzoesäure $C_{14} H_5 O_3$ genau wie die schweflige Säure SO_2 zur Schwefelsäure SO_3. Ist daher die Verbindung $C_{14} H_5 O_2$ das Radical der Benzoesäure, so ist auch die schweflige Säure das Radical der Schwefelsäure. Wird aber in der schwefligen Säure und Schwefelsäure der Schwefel als gemeinschaftliches Radical angenommen, so muss das Gleiche auch auf die Verbindungen $C_{14} H_5 O_2$ und $C_{14} H_5 O_3$ übergetragen werden, d. h. in beiden muss als gemeinschaftliches Radical eine Verbindung $C_{14} H_5$ angenommen werden; die Annahme eines ternären Radicals ist dann unstatthaft, und aus demselben Grunde auch in der Kleesäure ein Radical $= C_2 O_2$ nicht zu substituiren. Wird jedoch jede chemische Verbindung als ein Ganzes betrachtet, so lässt sich annehmen, dass durch die Verbindung von 1 At. Schwefel mit 2 At. Sauerstoff ein neuer Körper entstehe, welcher gleich einem Elemente die Eigenschaft besitzt, sich mit 1 Sauerstoff zu Schwefelsäure zu verbinden. Die Schwefelsäure besteht dann aus: (SO_2) O, das Stickstoffoxyd aus: (NO) O; die salpetrige Säure aus: (NO_2) O, und die Salpetersäure aus: (NO_3) O_2. *Persoz*, sich stützend auf die Thatsache, dass bei den Säuren durch das Hinzutreten von Sauerstoff die Sättigungscapacität keine Aenderung erleidet, so dass z. B. 1 At. Schwefelsäure genau so viel Basis sättigt, als 1 At. schweflige Säure, sucht zu beweisen, dass bei den unorganischen Säuren die Sättigungscapacität ebenso durch den Sauerstoff bestimmt werde, wie bei den unorganischen Basen. So ist nach *Persoz*

	Maass.		Maass.	
Schwefelsäure	= 2	schweflige Säure	+ 1	Sauerstoff.
Unterschwefelsäure	= 4	„ „	+ 1	„
Selensäure	= 2	selenige „	+ 1	„
Tellursäure	= 2	tellurige „	+ 1	„
Salpetersäure	= 4	Stickoxydgas	+ 1	„
Clorsäure	= 4	Chl O_4	+ 1	„

u. s. w.

In den verschiedenen Verbindungen, welche z. B. der Stickstoff mit dem Sauerstoff bilden kann, bleibt die Menge des Stickstoffs stets unveränderlich; ebenso finden sich in einer gleichen Anzahl Atomen schwefliger Säure und Schwefelsäure gleich viele Atome Schwefel vor. Da nun in den verschiedenen Säuren ein und desselben Radicals die Zahl der Atome desselben sich gleich bleibt, so folgt, dass die Sättigungscapacität der Säuren durch das Radical und nicht durch den Sauerstoff bestimmt wird. In der schwefligen Säure und in der Schwefelsäure umgeben 2 und 3 Atome Sauerstoff 1 At. Schwefel, und da nun diese Sauerstoffatome sämmtlich an das 1 At. Schwefel gebunden sind, so muss die Sättigungscapacität der Säuren des Schwefels von Schwefel abhängen. Ebenso wie in der schwefligen Säure und der Schwefelsäure der Schwefel die Sättigungscapacität bestimmt, hängt dieselbe in der Essigsäure von dem Acetyl ab, und die *Persoz'sche* Ansicht hebt den Begriff von Radicalen in dem Sinne, dass der Schwefel das gemeinschaftliche Radical der schwefligen Säure und der Schwefelsäure ist, nicht auf. Das Acetyl Ac $= C_4 H_3$ oder das Radical der Essigsäure bildet mit Sauerstoff Verbindungen entsprechend Ac O, $Ac\ O_2$, $Ac\ O_3$. Die Verbindung Ac O kann daher als das Radical von $Ac\ O_2 = Ac\ O + O$ angesehen werden; ebenso lässt sich die Verbindung $Ac\ O_2$ als das Radical von $Ac\ O_3 = Ac\ O_2 + O$ betrachten. Die Verbindungen $C_4 H_3 O$ und $C_4 H_3 O_2$ sind aber doch keine wirkliche organische Radicale, weil sich der Sauerstoff von $C_4 H_3$ oder dem Acetyl theilweise trennen lässt, ohne Zerstörung desselben; das Acetyl ist daher das eigentliche unveränderliche Radical in sämmtlichen Verbindungen desselben. Es ist keine organische Verbindung bekannt, welche zur Annahme eines Sauerstoff-haltigen Radicals nöthigt. Das Gleiche gilt auch für die Radicale, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen sollen. Das *Mercaptan* betrachtet *Zeise*, ähnlich wie *Liebig* und *Wöhler* das Bittermandelöl, als eine Wasserstoffverbindung eines ternären Radicals $= C_4 H_6 S_2$, welches er Mercaptum genannt hat. Dieses Mercaptum ist aber zweifach Schwefeläthyl $= C_4 H_5 + S_2$, und das Mercaptan entspricht der Formel $C_4 H_5$, $S + SH$.

In der Schwefelblausäure nimmt *Berzelius* ein aus Schwefel, Stickstoff und Schwefel bestehendes Radical an $= NC_2 S_2$, welches er Rhodan (von ῥοδιος roth) nennt. Die Schwefelblausäure ist demnach Rhodanwasserstoffsäure $= NC_2 S_3 + H$. Der rothe Körper, welcher entsteht, wenn gleichzeitig Cyangas und Schwefelwasserstoffgas in Weingeist geleitet werden, entspricht nach *Berzelius* der Formel $N\ C_2 H\ S_2 + H$, d. h. er ist eine Verbindung eines quaternären aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehendes Radicals = Rubean mit Wasserstoff. *Völckel* hat jedoch durch überzeugende Versuche dargethan, dass sämmtliche Verbindungen als Sulfoverbindungen zu betrachten sind. So ist die Schwefelblausäure $Cy\ S + H\ S$ und die Ueberschwefelblausäure $Cy\ S_2 + HS$ etc.

§. 10. Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen nicht in der Verschiedenheit der Elemente, sondern in der verschiedenen Art ihrer Vereinigung liegt. In den unorganischen Verbindungen finden sich alle Elemente vor, und die grosse Zahl der letztern bedingt die Vielartigkeit der erstern. In den organischen hingegen wird das Gleiche erreicht durch das Vermögen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs, unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit sich mit einander zu Verbindungen zu vereinigen, begabt mit allen Eigenschaften der Elemente. Die Zahl der zusammengesetzten Radicale, welche durch Combination von zwei und drei Elementen, wenn sich dieselben nach allen möglichen Atomverhältnissen verbinden, sich bilden können, geht ins Unendliche. In den unorganischen Verbindungen sind alle Radicale einfache Atome; in den organischen finden sich nur zusammengesetzte Radicalatome vor; die Verbindungen aber der einfachen und zusammengesetzten Radicalatome gehen nach gleichen Gesetzen und gleichen Atomverhältnissen von statten. Das *Aethyl* ist ein aus 4 At. Kohlenstoff und 5 At. Wasserstoff bestehendes Radical, denn es verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod etc. genau nach denselben Verhältnissen, wie das Kalium; und die verschiedenen Verbindungen können willkührlich, meistens durch Wahlverwandtschaft dargestellt werden. Der Repräsentant aller zusammengesetzten Radicale ist das *Cyan*; es kann isolirt werden, und lässt sich theils direkt, theils indirekt mit den Metallen und den Nichtmetallen verbinden. Das *Acetyl* ist, wenn auch nicht für sich darstellbar, ein Radical, denn es verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom etc. in verschiedenen, unter sich äquivalenten Atomverhältnissen; die Sauerstoffverbindungen derselben können willkührlich, ohne Zersetzung des Radicals, reducirt und wieder höher oxydirt werden Die unteracetylige Säure geht in Essigsäure über, und die Essigsäure lässt sich in Verbindung mit Aethyloxyd durch Kalium reduciren. Das *Formyl* verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Ameisensäure, und bildet mit Chlor, Brom etc. der Ameisensäure entsprechende Chlor- und Brom-Verbindungen. Wenn nun an der Existenz zusammengesetzter Radicale in der Essigsäure und Ameisensäure nicht gezweifelt werden kann, so muss auch eine gleiche Zusammensetzung in den Säuren vorausgesetzt werden, welche in ihren Eigenschaften mit den genannten übereinstimmen, d. h. sie müssen ebenfalls aus zusammengesetzten Radicalen und Sauerstoff bestehen, auch wenn es noch nicht gelungen ist, dieselben mit andern Elementarstoffen zu verbinden. In allen organischen

Verbindungen kommen die entferntern Bestandtheile der Radicale nicht in Betracht, und die Elemente treten nur dann hervor, wenn jede Spur der organischen Zusammensetzung vernichtet ist.

Die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen ist hauptsächlich von *Berzelius* entwickelt worden; sie entspricht allen Bedingungen, welche an eine Theorie gemacht werden können; jedoch ist sie nicht von allen Chemikern angenommen. Früher glaubte *Berzelius*, dass sich die unorganischen Verbindungen von den organischen hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass in den erstern zwei, in den letztern wenigstens drei Elemente mit einander verbunden sein; die unorganischen seien daher als binäre, die organischen als ternäre, quaternäre etc. zu betrachten. In allen organischen Verbindungen wurden die Bestandtheile als unmittelbar mit einander verbunden gedacht. So z. B. wurde angenommen, in der Essigsäure = $C_4 H_3 O_3$ stehe der Sauerstoff in demselben Verhältniss zum Kohlenstoff und Wasserstoff, wie der Wasserstoff zum Sauerstoff, und der Kohlenstoff zum Sauerstoff etc. Diese Ansicht ist durch die neuern Untersuchungen vollkommen wiederlegt.

Gay-Lussac, *Döbereiner*, auch früher *Dumas*, suchten alle organischen Verbindungen auf binäre zurückzuführen; so lassen sich die Bestandtheile der Essigsäure = $C_4 H_3 O_3$ theilen in: $C_2 H_2 + C_2 O_2 + HO$ oder in $C_2 H_3 + C_2 O_3$ u. s. w.

Die Zersetzung des Hydrats der Benzoesäure durch Destillation mit einem Ueberschuss von Kalk in *Kohlensäure* und *Benzon* haben *Mitscherlisch* bestimmt, das Benzoesäurehydrat selbst für eine Verbindung von 1 At. Benzon mit 2 At. Kohlensäure zu halten. Da fast alle Hydrate der organischen Säuren mit 3 At. Sauerstoff bei ähnlicher Behandlung mit Kalk in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zerfallen, so können sie mit gleichem Rechte als kohlensaure Verbindungen angesehen werden. Gegen diese Ansicht spricht aber schon der Umstand, dass die organischen Säuren viel saurer sind, als die Kohlensäure; diese kann aber mit basischen Kohlenwasserstoffen unmöglich stark saure Verbindungen bilden.

Gänzlich von diesen Ansichten abweichend ist die Hypothese von den chemischen Typen von *Dumas*, welcher die meisten französischen Chemiker huldigen. Unter einer chemischen Type versteht *Dumas* eine Anzahl verbundener Elemente, von denen jedes einzelne Element durch ein anderes nach und nach ersetzt werden kann, so dass zuletzt von den ursprünglichen Elementen keines mehr vorhanden ist. Die chemische Natur der Elemente kommt hierbei gar nicht in Betracht; nur bleibt die relative Stellung derselben die gleiche. Ja es kann sogar 1 Atom eines Elementes durch 1 Atom einer chemischen Verbindung ersetzt werden, z. B. H. durch NO_4, wo dann die chemische Verbindung genau den Raum des Elementaratomes einnimmt. Tritt aber ein Atom aus einer Type aus, ohne durch ein anderes ersetzt zu werden, so können

die noch vorhandenen Atome nicht mehr in ihrer ursprünglichen Lage bleiben, und nun wird nach *Dumas* eine neue Type gebildet. Der Hauptcharakter der Verbindungen, welche zu einer Type gehören, liegt nach *Dumas* darin, dass die chemische Eigenschaft der ersten Verbindung, in welcher einzelne Elemente nach und nach durch andere ersetzt werden, keine Veränderung erleidet, die Natur des eintretenden Elementes sei, welche sie wolle, voraus dann natürlich folgt, dass bei organischen Verbindungen die Eigenschaften der Bestandtheile gar nicht zu berücksichtigen sind. So hat nach *Dumas* die Verbindung $C_4 Chl_3 O_3 + HO$ genau denselben chemischen Charakter, wie die Verbindung $C_4 H_3 O_3 + HO$, aus welcher sie durch Einwirkung durch Chlor entstanden ist. Chl_3 und H_3 verhalten sich also in beiden Verbindungen vollkommen gleich. *Dumas* sagt nämlich wörtlich: *Zu demselben chemischen Typus gehören alle Körper, worin eine gleiche Anzahl von Aequivalenten enthalten ist, verbunden auf dieselbe Weise und begabt mit denselben Grundeigenschaften.* Es versteht sich von selbst, dass eine consequente Durchführung der Lehre von den Typen, wie sie *Dumas* gegeben hat, nicht möglich ist. Würde z. B. in einer Verbindung, welche aus $C_4 Chl_4$ besteht, C_4 durch Chl_4 ersetzt, so müsste $Chl_4 Chl_4$ entstehen, und der neue Körper müsste noch die gleichen Grundeigenschaften haben, wie $C_4 Chl_4$, d. h. Chlor und Kohlenstoff müssten nach *Dumas* die gleichen Substanzen sein. Es ist oft der Fall, dass Erscheinungen auf verschiedene Weise erklärt, und dass die verschiedenen Erklärungsarten mit den Grundgesetzen der Wissenschaft in Uebereinstimmung gebracht werden können. Solche entschiedene Ansichten können daher sehr gut neben einander bestehen, ohne dass dadurch die Principien, auf welchen die Wissenschaft beruht, in Frage gestellt werden. Der Grundpfeiler des ganzen chemischen Gebäudes ist der chemische Gegensatz, und dieser ist es, welcher von *Dumas* als nicht vorhanden erklärt wird. Da aber die chemische Verschiedenheit der Elemente und deren Verbindungen durch eine Menge von Thatsachen bewiesen ist, so versteht sich von selbst, dass eine Vertretung der Elemente im Sinne von *Dumas* nicht angenommen werden kann, und dass in allen Fällen, in welchen H durch Chl vertreten wird, das letztere seinen sauren Charakter beibehält, und mit den übrigen Atomen, die sich basisch verhalten, verbunden bleibt. Wie sich aus §. 31 ergibt, lassen sich alle Erscheinungen, welche der *Dumas*'schen Hypothese zu Grunde liegen, konsequent durch die Theorie von den zusammengesetzten Radicalen erklären. Von den Ansichten von *Dumas* wenig abweichend, sind die, welche von *Laurent*, *Kane* und andern entwickelt wurden.

Graham nimmt in jeder organischen Verbindung eine Reihe basischer und eine Reihe saurer Elemente an, welche durch ihren chemischen Gegensatz mit einander verbunden sind. Das *Aethyl* $= C_4 H_5$ besteht nach *Graham* nicht aus einem zusammengesetzten Atom Kohlenstoff und einem zusammengesetzten Atom Wasserstoff, sondern jedes einzelne Kohlenstoffatom ist mit einem einzelnen oder auch zwei Atomen Wasser-

stoff verbunden, und das Aethyl ist eine Gruppe von drei Atomen CH + ein Atom $CH_2 = C_4 H_5$.

III.

Bildung zusammengesetzter Radicale.

§. 11. Die Bildung der zusammengesetzten Radicale erfolgt:

1) *Durch Zersetzung unorganischer Verbindungen: Kohlensäure, Wasser und Ammoniak durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen unter Mitwirkung des Lichts;*
2) *durch Vereinigung unorganischer Stoffe, theils unter Mitwirkung prädisponirender Körper, theils durch unmittelbare Vereinigung der Elemente im Momente der Ausscheidung aus andern Verbindungen, ohne Mitwirkung der Lebensthätigkeit;*
3) *durch Zersetzung vorhandener zusammengesetzter Radicale durch mannigfache Einwirkung, vermittelst Wärme, starker Basen und Säuren etc.*

§. 12. Durch mannigfache chemische Prozesse wird in jedem Momente auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, eine grosse Menge Kohlensäure gebildet, welche in die Atmosphäre entweicht. Die genauesten Untersuchungen haben ergeben, dass die Quantität des Sauerstoffs in der Luft auf allen Theilen der Erde gleich gross ist, und nichts spricht für die Annahme, dass der Sauerstoffgehalt derselben in frühern Zeiten grösser gewesen wäre, wie gegenwärtig. Diese stets gleichförmige Mischung kann aber die Luft nur dann behalten, wenn in demselben Verhältniss, wie sich die Kohlensäure bildet, dieselbe durch andere ebenso grossartige Prozesse wieder aus der Luft entfernt wird. Dieses Vermögen besitzen die Pflanzen. Sie haben die Fähigkeit, die Kohlensäure der Luft, durch die Blätter, Wurzeln etc. zu absorbiren, und dieselbe gleichzeitig mit dem Wasser unter dem Einfluss des Lichts zu zersetzen. Die einzelnen Atome Kohlenstoff der Kohlensäure und die einzelnen Atome Wasserstoff des Wassers vereinigen sich zunächst im Momente ihrer Ausscheidung zu singulären Atomen; durch die Vereinigung beider entstehen binäre Radicale, welche sich theils unter einander, theils mit einem Theil des gleichzeitig aus der Kohlensäure und dem Wasser frei gewordenen Sauerstoff verbinden, während ein anderer Theil des frei gewordenen Sauerstoffs als Gas in die Atmosphäre entweicht. In den meisten Fällen wird wohl eben so viel Sauerstoff dem Volumen nach frei, als Kohlensäure von den Pflanzen aufgenommen wurde, und wenn diess auch bei einzelnen Pflanzen und

Pflanzentheilen, so wie bei der Bildung bestimmter organischer Verbindungen nicht der Fall ist, so möchte doch das Gesammtresultat mit dem Gesagten übereinstimmen. Nehmen zugleich die Bestandtheile des Ammoniaks, welches sich, wie die Kohlensäure stets in der Luft vorfindet, und durch Zersetzung vieler, namentlich thierischer Stoffe, fortwährend gebildet wird, mit an der Bildung der organischen Verbindungen Theil, so entstehen Stickstoff-haltige organische Radicale. Der Schwefel und Phosphor, welche in einigen Verbindungen vorkommen, enthalten dieselben durch gleichzeitige Zersetzung schwefelsaurer und phosphorsaurer Salze.

Die Entstehung von organischen Verbindungen durch Zersetzung von unorganischen unter Einfluss der Lebensthätigkeit der Pflanzen schliesst, wie sich von selbst versteht, nicht andere Bildungsweisen aus. Ein Theil des Materials, welches die Pflanzen zu ihrem Bestehen und Gedeihen nöthig haben, erhalten sie wohl auch durch die in Zersetzung begriffene Ueberreste organischer Stoffe, ohne vorherige Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Wenn es sich aber um primitive Bildung organischer Verbindungen handelt, so ist keine andere anzunehmen, als die durch Zersetzung der Kohlensäure, des Wassers und Ammoniaks; denn die Stoffe, welche durch Zersetzung organischer Verbindungen entstehen, haben noch eine organische Zusammensetzung.

Die Verbindungen, welche in den Pflanzen aus den unorganischen Stoffen gebildet werden, erleiden während ihres Wachsthums fortwährende Veränderungen, sowohl in physicalischer, als chemischer Beziehung. Die Ausmittlung der Bedingungen, unter welchen die Bildung der organischen Verbindungen erfolgt, und der Veränderungen, welche sie in den Pflanzen erleiden, ist Gegenstand der *Pflanzenphysiologie*, und diese die Basis *der rationellen Landwirthschaft.*

Dass Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, oder doch solche Verbindungen, welche sich leicht zersetzen und dabei in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, die Stoffe sind, welche hauptsächlich, ja vielleicht allein nur zur Ernährung der Pflanzen dienen, ist schon längst von *Ingenhousz*, *Senebier* (welcher bestimmt erklärte, dass der Kohlenstoffgehalt der Pflanzen von der Kohlensäure der Luft herrühre), *Curt Sprengel*, *Link* und Andern ausgesprochen, auf das Bestimmteste aber durch die Versuche von *Th. Saussure*, *Wahlenberg* und in neuester Zeit von *Calvert* und *Fernand*, so wie von *Draper* dargethan worden. Nur sind die Pflanzenphysiologen und Chemiker nicht einig, ob die unorganischen Verbindungen als die einzigen Nahrungsquellen für die Pflanzen zu halten sind, oder ob auch organische Verbindungen von den Pflan-

Tabelle über die Quantitäten der Kohlensäure nach dem Volumen.

Namen der Pflanzen.	Versuche bei der Nacht.	Versuche bei Tag.	Vermehrung der Kohlensäure bei der Nacht.
Heracleum spondylium		1,408	
Angelica archangelica	2,581	1,766	0,815
Ricinus communis	3,078	2,721	0,347
Dahlia variabilis	3,133	2,881	0,252
Arundo Donax	4,619	4,407	0,212
Leycesteria formosa	2,879	2,267	0,612
Sonchus vulgaris		2,326	

Tabelle über die Quantitäten des Sauerstoffgases nach dem Volumen.

Namen der Pflanzen.	Versuche bei der Nacht.	Versuche bei Tag.	Vermehrung des Sauerstoffs bei der Nacht.
Heracleum spondylium		19,653	
Angelica archangelica	20,364	19,784	0,580
Ricinus communis	18,656	16,876	1,780
Dahlia variabilis	18,823	18,119	0,704
Arundo Donax	18,691	18,193	0,498
Leycesteria formosa	19,137	18,703	0,434
Sonchus vulgaris	19,774	17,971	0,803

Die Luft, welche in den Schoten von Colutea arborescens eingeschlossen ist, fanden *Calvert* und *Fernand* reich an Kohlensäure, jedoch je nach der Tageszeit in verschiedenen Verhältnissen.

Junge Schoten.

Stunde des Versuchs.	Zustand des Himmels.	Sauerstoff in 100 Volumen.	Kohlensäure in 100 Volumen.	Kohlenstoff und Sauerstoff zusammen.
11	Nacht	20,496	2,746	23,242
7	Morgens bedeckt	20,673	2,618	23,291
12	Mittags bedeckt	20,908	2,429	23,337
4	Nachmittags bedeckt	20,901	2,432	23,383
7	Morgens Sonne	21,086	1,903	22,898
12	Mittags Sonne	21,293	1,419	22,712
4	Nachmittags Sonne	21,176	1,438	22,614

Alte Schoten.

Stunde des Versuchs.	Zustand des Himmels.	Sauerstoff in 100 Volumen.	Kohlensäure in 100 Volumen.	Sauerstoff und Kohlensäure zusammen.
11	Nacht	20,583	2,639	23,222
7	Morgens bedeckt	20,628	2,605	23,231
12	Mittags bedeckt	20,766	2,446	23,012
4	Nachmittags bedeckt	20,743	2,475	23,218
7	Morgens Sonne	20,844	1,934	23,778
12	Mittags Sonne	21,032	1,762	22,794
4	Nachmittags Sonne	21,246	2,098	22,339

Obgleich nun Pflanzen in einer Atmosphäre, welche frei ist von Kohlensäure, nicht treiben, so darf doch die Quantität derselben ein Maximum nicht überschreiten. Die Versuche von *Saussure* haben dargethan, dass junge Pflanzen von Erbsen (Pisum Sativum) nicht allein in reinem Kohlensäureges, sondern auch in einem Gemenge von 2 Vol. Kohlensäureges und 1 Vol. Luft schnell verwelken, und in einem Gemenge von gleichen Maastheilen Luft und Kohlensäure lebten sie nur 7 Tage. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Pflanzen nur eine gewisse Quantität Kohlensäure zersetzen können, und dass ein Ueberschuss eine ebenso nachtheilige Wirkung auf den Vegetationsprozess, wie auf den Athmungsprozess der Thiere ausübt.

Die Pflanzen bedürfen ferner zu ihrem Wachsthum eine Sauerstoffreiche Atmosphäre. In einer Sauerstoff-freien Luft werden nach den Versuchen von *Saussure*, *Dutrochet* u. a. die Pflanzen sogleich gelähmt; der Saamen kommt nicht zum Keimen, die Bewegungen der Blätter und Blüthen hören auf, und Blatt- und Blüthenknospen öffnen sich nicht. Die Blätter absorbiren während der Nacht Sauerstoffgas und entwickeln dafür Kohlensäure. Im Anfang und vor der Entwicklung der Kohlensäure findet eine Luftverminderung statt; nach *Grischow* soll zugleich noch Stickstoffgas frei werden.

Alle nicht grünen Theile der Pflanzen nehmen bei Tag und Nacht Sauerstoffgas auf, und geben Kohlensäure ab; ebenso verhalten sich die Blätter im Herbste, wenn die Färbung derselben eintritt, so wie welke Pflanzen. Nach *Saussure* wird genau so viel Kohlensäure entwickelt, als Sauerstoff verschwindet, und nach den Versuchen von *Vrolick* und *de Vriese* hört die Kohlensäure-Entwicklung bei Caladium odorum sogleich auf, wenn die mit der Pflanze noch in Verbindung stehende Blüthe in eine Sauerstoff-freie Luft gebracht wird, während nach *Saussure's* Versuchen der mit Blüthen besetzte Theil eines Spadix von Arum das 132fache Volumen Sauerstoffgas absorbirt und dafür Kohlensäure entwickelt. Die Menge von Sauerstoffgas, welche die Pflanzen bei der Nacht aufnehmen und zur Kohlensäurebildung verwenden, ist aber viel geringer, als die, welche sie bei Tag entwickeln, und bringen daher Pflanzen Tag und Nacht in einer mit Kohlensäure geschwängerten Luft

zu, so verschwindet die Kohlensäure immer mehr. Diese Fähigkeit der Pflanzen, die Luft zu verbessern, ist zuerst von *Pristley* beobachtet worden.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Pflanzen, wenn ihre Tag- und Nachtfunktionen gehörig von statten gehen sollen, Kohlensäure und Sauerstoff bedürfen, und dass der Kohlenstoff, wenn auch nicht allein, doch grösstentheils von der Kohlensäure herrührt. Ueber die Einwirkung der Pflanzen auf das Ammoniak liegen keine bestimmten Versuche vor. Auf das Vermögen derselben, das Ammoniak auf ähnliche Weise zu assimiliren, wie die Kohlensäure, wird geschlossen, 1) weil jeden Augenblick grosse Quantitäten Ammoniak durch Zersetzung gebildet werden, in der Luft aber nur verhältnissmässig kleine Mengen vorkommen, 2) weil in einem Boden, der keine Stickstoff-haltige Substanzen enthält, welche bei der Fäulniss leicht in Ammoniak übergehen, auch bei Anwesenheit von Stickstoffgas, die Vegetation nicht gehörig von statten geht; 3) weil diejenigen Stickstoff-haltigen Körper, welche leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, wie z. B. der Harnstoff im Harn, die Fruchtbarkeit des Bodens am kräftigsten vermehren, 4) weil die in den Pflanzen eingeschlossene Luft nach den Versuchen von *Calvert* und *Fernand* Ammoniak enthält (das Vorkommen ammoniakalischer Salze in Pflanzen ist schon längst bekannt), und 5) weil sich in allen Pflanzen Stickstoff-haltige organische Verbindungen vorfinden.

Da die Pflanzenverbindungen nicht reinen Kohlenstoff, sondern zusammengesetzte, grösstentheils aus Kohlen- und Wasserstoff bestehende Radicale enthalten, so versteht sich von selbst, dass in dem Momente, in welchem die Kohlensäure zerlegt wird, der Kohlenstoff mit Wasserstoff in Verbindung treten muss. Wird, was das Wahrscheinlichste ist, angenommen, der Wasserstoff stamme aus dem Wasser, so folgt, dass gleichzeitig mit der Kohlensäure auch das Wasser in der Pflanze unter Einwirkung des Lichts zerlegt werden muss. Ohne Wasser ist überhaupt kein Pflanzenleben möglich. Obgleich durch Versuche ausser Zweifel gesetzt ist, dass Pflanzen in reinem ausgekochtem Wasser auch in direktem Sonnenlichte keine Gasentwicklung veranlassen, dieselbe aber sogleich eintritt, wenn das Wasser Kohlensäure enthält, daher die Annahme, dass die Pflanzen die Kohlensäure zersetzen, keinem Zweifel unterliegt, so muss dennoch zugestanden werden, dass über den eigentlichen Vorgang in den Pflanzen Nichts bekannt ist. Auf wasserfreie Luft, welche Kohlensäure enthält, haben, wie schon oben angegeben wurde, Pflanzen keine Wirkung. Wenn die Bildung organischer Verbindungen erfolgen soll, ist gemeinschaftliche Gegenwart von Wasser und Kohlensäure nöthig. Es ist daher schlechterdings nicht zu beweisen, ob der freigewordene Sauerstoff von der Kohlensäure oder vom Wasser herrühre, und am consequentesten ist jedenfalls die Annahme, dass beide Verbindungen gleichzeitig zersetzt und der Sauerstoff aus beiden im gleichen Momente abgeschieden werden muss; derselbe bleibt nun

zum Theil mit den neugebildeten Radicalen verbunden, zum Theil entweicht er in die Atmosphäre. Ein Theil des Wasserstoffs muss bei der Bildung Stickstoff-haltiger Verbindungen, da keine Wasserstoffgasentwicklung beobachtet wird, auch aus dem Ammoniak stammen. Da im ersten Momente der Zersetzung der Kohlensäure, des Wassers und Ammoniaks das neu gebildete Radical am meisten Sauerstoff vorfindet, so entstehen wahrscheinlich zuerst die stärkern organischen Säuren, welche dann durch weitere Einwirkung des Lichtes immer mehr Sauerstoff verlieren, so dass zuletzt die Sauerstoff-ärmsten Verbindungen, oder solche, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wie die sogenannten ätherischen Oele etc., gebildet werden. Interessant ist jedoch, dass gerade diejenigen Verbindungen, welche als die Hauptbestandtheile des Pflanzenreichs zu betrachten sind, wie Stärke, Zucker, Holzfaser etc., Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Verhältnissen enthalten, dass sie als Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser angesehen werden können.

Jede Pflanze hinterlässt nach vollständiger Verbrennung eine gewisse Menge unorganischer Verbindungen als Asche, welche aus dem Boden stammen, auf welchem die Pflanzen gewachsen. Ferner enthalten diejenigen Pflanzenverbindungen, welche hauptsächlich zur Ernährung des thierischen Körpers dienen, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, Schwefel und (Phosphor). Es kann nicht daran gezweifelt werden, dass der Schwefel von schwefelsauren Salzen herrührt, welche im aufgelösten Zustande von den Wurzeln aufgenommen, und in den Pflanzen zersetzt werden. Die wichtigste Verbindung ist wahrscheinlich das schwefelsaure Ammoniak. Die Bedeutung dieser unorganischen Verbindungen, die öfters für besondere Reizmittel gehalten wurden, für das Pflanzenleben und die Bildung bestimmter organischer Verbindungen, hat besonders *Liebig* ins gehörige Licht gestellt. In allen Pflanzen finden sich organische Säuren vor, und es ist bereits angedeutet worden, dass sie wahrscheinlich die ersten Verbindungen sind, welche sich in den Pflanzen bilden, aus denen sich dann durch Sauerstoffausscheidung die andern entwickeln. Diese organischen Säuren sind jedoch immer an eine alkalische Basis gebunden. Wird nun angenommen, dass die Pflanzen im Zustande der freien, ungehinderten Entwicklung nur so viel von den ihr eigenthümlichen Säuren produciren, als sie gerade zu ihrem Bestehen bedürfen, so wird auch jede Pflanze stets eine dieser Säurenmenge entsprechende Quantität Basis enthalten müssen. Die Basen, welche in den Pflanzen vorkommen, werden (selbst bei ein und derselben Pflanze) verschieden sein, nach dem Boden, auf welchem sie wachsen. Hieraus schliesst nun *Liebig*, dass in den Pflanzen die alkalischen Basen sich wechselseitig, aber nach einfachen Atomverhältnissen vertreten können. So enthalten nach den Analysen von *Saussure*

100 Theile Fichtenasche vom Mont Breven folgende kohlensaure Salze:

Kohlensaures Kali	3,60.	Sauerstoffgehalt	des Kalis	0,41.
Kohlensauren Kalk	46,34.	„	des Kalks	7,33.
Kohlensaure Bittererde	6,77.	„	der Bittererde	1,27.
	58,71.			9,01.

und

100 Theile Fichtenasche vom Mont La Salle:

Kohlensaures Kali	7,36.	Sauerstoffgehalt	des Kalis	0,85.
Kohlensauren Kalk	51,19.	„	„ Kalks	8,10.
Bittererde	00,00.			
	56,55.			8,95.

Ausserdem geben 1000 Theile Fichtenholz vom Mont Breven 11,87 Asche und 1000 Theile Fichtenholz vom Mont La Salle 11,28 Asche.

Ebenso enthalten nach den Untersuchungen von *Berthier*

100 Theile Tannenholzasche von Allevard:

Kali und Natron	16,8	Sauerstoffgehalt	für gleiche	Atome		3,43.
Kalk	29,5	„	„	„	„	8,20.
Bitterde	3,2	„	„	„	„	1,20.
	49,5					12,82.

100 Theile Tannenholz von Norwegen enthalten:

Kali	14,1	Sauerstoffgehalt	2,40.
Natron	20,7	„	5,30.
Kalk	12,3	„	3,45.
Bittererde	4,3	„	1,69.
	51,4		12,84. *)

Die Vertretung der unorganischen Basen in den Pflanzen ganz allgemein ausgesprochen, ist jedoch nicht richtig. *H. Mohl* führt dagegen an, dass viele Umstände darauf hinweisen, dass die Stellvertretung der einen Basis durch eine andere nur bis auf einen gewissen Grad möglich ist. Einige Pflanzenarten wachsen zwar ebenso gut auf Urgebirgen als auf Kalkgebirgen, während andere ganz bestimmte Bodenmischungen verlangen, und sehr treffend bemerkt *Mohl*, dass zwar der chemische Zweck der Basis sei, die Säure zu neutralisiren, dass es aber nicht gleichgültig sei, ob bei einer Pflanze, welche Kleesäure bildet, diese in Verbindung mit Kalk sich als unlösliches Salz in Krystallform niederschlägt, und so jeder Einwirkung auf die Pflanze entzogen wird, oder ob sie in Verbindung mit Kali sich im Zellsafte in Auflösung erhält.

Alle Stoffe, welche die Pflanzen zu ihrem Bestehen nöthig haben, müssen, wenn sie in der That assimilirt werden sollen, von denselben im aufgelösten Zustande aufgenommen werden. Die äussere Natur liefert denselben gewissermassen nur die Elemente, welche für alle die gleichen sind. Die verschiedenen organischen Verbindungen werden daraus durch die Lebensthätigkeit gebildet. Die Kohlensäure, das Ammoniak und

*) *Liebig*, org. Chemie, 2. Aufl. 89 u. 90.

mehr oder weniger die unorganischen Verbindungen, welche von den Wurzeln aufgenommen werden, erleiden augenblicklich, wie sie in dieselben gelangen, eine Veränderung. Der von den Wurzeln aufgenommene Saft ist sehr wasserhaltig; er wird aber, indem er zu dem Stamme, den Zweigen und Blättern fortgeführt wird, hauptsächlich durch Verdunstung durch die Blätter concentrirter und zugleich nach der verschiedenen Thätigkeit einer jeden Pflanze verändert und assimilirt.

§. 13. Aber nicht allein die Pflanzen, sondern auch Infusionsthierchen besitzen die Fähigkeit, aus Kohlensäure-haltigem Wasser Sauerstoffgas unter Mitwirkung des Sonnenlichts zu entwickeln, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese niedern Thierklassen, wie die Pflanzen, das Vermögen besitzen, aus unorganischen Verbindungen die zu ihrer Existenz nöthigen Verbindungen zu bilden.

Schon *Priestley* hat beobachtet, dass in stehendem Wasser sich nach einiger Zeit ein schleimiges grünes Sediment bildet (die Priestley'sche Materie), von welchem in directem Sonnenlichte fortwährend Sauerstoffgas entwickelt wird. Die Versuche von *Priestley* sind in neuester Zeit von *Morren, B. Thompson, Ehrenberg* und *Wöhler* wiederholt worden, und das gemeinschaftliche Resultat sämmtlicher Beobachtungen ist, dass die sogenannte *Priestley*'sche Materie nicht Pflanzen, sondern wirkliche Thiere sind. *Morren* hat eine grosse Zahl Analysen mit der Luft angestellt, welche in stehendem und sumpfigem Wasser vorkommt, und gefunden, dass dieselbe, wenn in dem Wasser eine grünliche, fein vertheilte Materie sich befand, sehr reich (61%) an Sauerstoff war. Nach seiner Berechnung kann unter günstigen Verhältnissen eine Wassermasse von 8000 Kubikfuss an einem Tage 128 Kubikfuss Sauerstoffgas an die Luft abgeben. Unter dem Microscope zeigte es sich, dass die grüne Materie grösstentheils Enchelis monadina virescens nach *Bory De St. Vincent* war. Auch nicht grüne microssopische Thiere, so Trachelomonas volvocina, ferner Disceraea purpurea, entwickeln im Sonnenlicht, unter gleichen Verhältnissen, Sauerstoffgas. *Wöhler* fand, dass die schleimige Masse, welche sich in dem Soolwasser der Salzsoolen zu Rodenberg in Hessen bildet, eine grosse Menge Sauerstoffgas entwickelt; die Luft, welche sich fortwährend ausscheidet, enthält 51% Sauerstoffgas. *Wöhler* glaubt, dass diese Luft ursprünglich reines Sauerstoffgas gewesen, welches sich aber gegen atmosphärische Luft ausgewechselt. Die schleimige Masse ist nach *Ehrenberg* Frustula salina.

Thompson brachte in frisches Quellwasser rohe, durch Waschen mit Wasser von Luft befreiter, Seide, und schon nach 10 Minuten entwickelte sich in directem Sonnenlicht fast reines Sauerstoffgas, und um so reichlicher, je intensiver das Licht war. Wurde jedoch das Licht abgehalten, so entwickelte sich kein Gas. Auch andere Materie, wie Schafwolle, Eiderdunen, Baumwolle etc. liefern Sauerstoffgas. *Thompson* hat 120 gr. Baumwolle in einer mit frischem Quellwasser gefüllten Glocke

der Sonne ausgesetzt. Nach 4—5 Tagen färbte sich das Wasser plötzlich grün, und in demselben Momente begann auch die Entwicklung von Sauerstoffgas. Als er das Wasser von der Baumwolle und der Seide unter dem Microscope betrachtete, fand er, dass es eine grosse Zahl ausserordentlich kleiner, fast runder Thiere enthielt.

§. 14. Die höher organisirten Thiere bilden nicht wie die Pflanzen aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak die zu ihrer Existenz nöthigen Verbindungen, und alle Stoffe, welche sie zu ihrer Ernährung bedürfen, finden sich in den Pflanzen vor.

Ebenso wie die Verbindungen, welche in den Pflanzen gebildet werden, fortwährende Veränderungen erleiden, werden alle diejenigen Verbindungen, welche dem thierischen Körper zur Ernährung dienen, in demselben auf die mannigfachste Weise modificirt. Diese Modificationen scheinen jedoch bei der Ernährung mehr die Form, als die Zusammensetzung zu treffen; denn durch die genausten und vielfach wiederholten Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Stickstoff-haltigen Verbindungen des Pflanzenreichs, welche zur Ernährung des thierischen Körpers dienen, genau dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzen, als diejenigen, aus denen die Hauptmasse des thierischen Körpers besteht. In dem Verhältniss, als das Thier neue Nahrungsstoffe sich aneignet, werden die früher aufgenommenen (vorausgesetzt, dass das Gewicht des Thieres in bestimmten Perioden sich gleich bleibt) unter Mitwirkung der Luft wieder aus dem Körper entfernt. Da aber alle Theile, welche vom thierischen Körper ausgeschieden werden, in jeder Beziehung abweichen, von den aufgenommenen Nahrungsstoffen und zur Ernährung nicht mehr tauglich sind, so versteht es sich von selbst, dass im thierischen Körper eine fortwährende Zersetzung der aufgenommenen Nahrungsstoffe statt finden muss. Die Erforschung der Veränderungen, welche die aufgenommenen Nahrungsstoffe im thierischen Körper erleiden, um die bereits ausgeschiedenen, nicht mehr zur Ernährung tauglichen Verbindungen zu ersetzen, so wie die Erforschung des Zusammenhanges zwischen den verschiedenen Zersetzungsprodukten und den ursprünglichen Nahrungsmitteln machen einen wesentlichen Theil der *Thierphysiologie* aus. Jedoch nur dann, wenn die Verwandlungen der organischen Verbindungen und die Umstände bekannt sind, unter welchen dieselben ausserhalb des Organismus erfolgen, wenn nachgewiesen ist, dass ähnliche Veränderungen künstlich hervorgerufen werden können, als die sind, welche im lebenden Körper beobachtet werden, wird es möglich sein, mit Erfolg die Gesetze zu studiren, nach welchen die dem thierischen Körper

als Nahrung dargebotene Stoffe verändert, und wie durch den Einfluss der Luft und des Wassers neue Verbindungen gebildet werden. Schon ist eine grosse Menge von Produkten bekannt, in welche gewisse thierische Verbindungen zerfallen, wenn sie gewisser Agentien ausgesetzt werden. So entsteht der Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak, das Allantoïn durch Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Harnsäure. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure wird eine grosse Reihe merkwürdiger Substanzen gebildet. Man kennt die Produkte, welche durch Zersetzung des Bilins entstehen, und es ist eine grosse Zahl von Untersuchungen über die Veränderungen bekannt, welche die Hauptverbindungen des thierischen Körpers unter bestimmten Verhältnissen erleiden. Sicher gehen ähnliche Zersetzungen, wie die, welche wir künstlich hervorbringen können, auch im lebenden Körper vor sich, und alle diese Untersuchungen bilden die Grundlage zu einer physiologischen Chemie. Aber umfassende, chemische Kenntnisse allein reichen auf dem Felde der Pflanzen- und Thierphysiologie nicht aus; dieselbe erfordert ebenso umfassende Kenntnisse in der physiologischen Anatomie und gründliche microscopische Untersuchungen. Aus sehr complexen chemischen Verbindungen, wie aus Albumin, Fibrin etc., lassen sich leicht eine Menge von Verbindungen, und namentlich auch solche, welche als Zersetzungsprodukte im thierischen Körper vorkommen, ableiten. Aber sehr gefährlich ist es, diese Produkte der Combination zur alleinigen Grundlage einer chemischen Physiologie zu machen.

Die Bestimmung der Pflanzen ist, aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak unter Mitwirkung des Sonnenlichts und von unorganischen Salzen diejenigen Stoffe zu bilden, welche der thierische Körper zu seiner Ernährung bedarf, und der Atmosphäre denjenigen Sauerstoff wieder zurückzugeben, welche durch den Verbrennungs- und Athmungsprozess der Thiere demselben entzogen wurde. Dieses Vermögen, organische Verbindungen zu bilden, besitzen die Pflanzen bis zu ihrem Tode; sie nehmen stets an Masse zu. Im thierischen Körper gehen gleichzeitig zwei Prozesse neben einander vor. Der eine ist der Assimilations- oder vitale Prozess, der andere der Zersetzungs- oder chemische Prozess. Im jugendlichen Alter, überhaupt so lange noch Zunahme an Masse statt findet, ist der erste überwiegend über den letzten. Nach einer gewissen Lebensperiode nimmt der chemische Prozess fortwährend zu, und in demselben Verhältniss der vitale ab, und hört endlich gänzlich auf. Das Endresultat der chemischen Thätigkeit im thierischen Körper ist theils die Bildung unorganischer Verbindungen wie Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, theils solche, welche leicht, wie z. B. der Harnstoff, durch weitere Zersetzung in die genannten

Verbindungen übergehen. So entstehen aus den organischen Verbindungen immer wieder unorganische, welche von Neuem den bezeichneten Kreislauf machen. Die in den Pflanzen erzeugten organischen Verbindungen sind die einzigen Nahrungsstoffe für Thiere und Menschen; ein Theil derselben wird durch den Athmungsprozess wieder verbrannt, und so dienen die Pflanzenverbindungen nicht nur zur wirklichen Ernährung, sondern auch zur Erwärmung des thierischen Körpers. Da der Mensch sowohl Stickstoff-haltige als Stickstoff-freie organische Verbindungen geniesst, die Verbindungen aber, aus welchen er selbst besteht, mit Ausnahme des Fetts, alle Stickstoff enthalten, so nimmt *Liebig* an, dass die Stickstoff-haltigen zur Ernährung und die Stickstoff-freien zur Erwärmung dienen.

§. 15. **Bei der Bildung der zusammengesetzten Radicale aus Kohlensäure und Wasser findet eine Vernichtung der ursprünglichen Affinitätsverhältnisse statt.** Die chemische, sogenannte unorganische Verwandtschaft der Kohle und des Wasserstoffs zum Sauerstoff ist so gross, dass durch beide Elemente unter Mitwirkung der Wärme die meisten Oxyde (durch die Kohle sogar das Kali) reducirt werden können, während Kohle und Wasserstoff direct nicht mit einander verbindbar sind. Bei der Bildung der zusammengesetzten Radicale verbindet sich das zusammengesetzte Atom Kohlenstoff, welches durch Zersetung der Kohlensäure gebildet wird, mit dem aus dem Wasser abgeschiedenen zusammengesetzten Atom Wasserstoff, unter theilweiser Ausscheidung des Sauerstoffs. Hieraus lässt sich die Kraft ermessen, durch welche die Bildung der organischen Verbindungen durch die Pflanzen (und Infusionsthiere?) unter Mitwirkung des Lichts erfolgt. In den Verbindungen dieser Radicale mit Sauerstoff ist daher die ursprüngliche Verwandtschaft desselben zu den einzelnen Bestandtheilen des Radicals grösser, als die des Wasserstoffs zum Kohlenstoff im Radicale selbst. So lange die organischen Verbindungen unter dem Einflusse der Lebensthätigkeit der Pflanze stehen, so lange hat die organische Kraft das Uebergewicht über die ursprüngliche Verwandtschaft. Aber auch vom lebenden Körper getrennt, beharren die organischen Verbindungen in ihrer organischen Zusammensetzung, weil das organische Radical dem damit verbundenen Sauerstoff einen bestimmten chemischen Gegensatz darbietet, und die entferntern Bestandtheile des Radicals in seinen chemischen Verbindungen nicht in Betracht kommen. Wenn aber durch äussere Momente, wie durch Wärme oder durch chemisch polar einwirkende Stoffe, die ursprüngliche Affinität des Sauerstoffs zu dem Kohlenstoff und Wasserstoff des Radicals gesteigert wird, so wird der chemische

Gegensatz, den das Radical darbietet, überwunden; es beginnt die Zersetzung desselben und nach und nach die Zerstörung der organischen Zusammensetzung. Aus dem Gesagten folgt von selbst, dass jede Verbindung eines zusammengesetzten Radicals mit Sauerstoff (und wie später bei den Zersetzungen der organischen Verbindungen gezeigt wird, auch mit Chlor, Brom etc.) den Keim der Zersetzung in sich trägt, und dass sie einst wieder in unorganische Verbindungen zerfallen muss.

Da die Elementarstoffe durch wechselseitige Verbindung nach und nach ihre chemischen Gegensätze auszugleichen suchen, so müsste nach der Bildung der innigsten Verbindungen jede chemische Thätigkeit aufhören. Ohne chemische Thätigkeit aber ist kein Leben denkbar; ein solcher todter Zustand kann, so lange die Sonne scheint, und die Pflanzen das Vermögen besitzen, unter Mitwirkung derselben die grössten Affinitäten, gleich der Elektricität, aufzuheben, und den Kohlenstoff der Kohlensäure und den Wasserstoff des Wassers in Verbindungen überzuführen, in welchen sie abermals mit dem Sauerstoff sich zu Kohlensäure und Wasser verbinden können. *L. Gmelin* vermuthet, dass die Zersetzung der Kohlensäure (und des Wassers) in ihre Bestandtheile, mit einer Temperaturerniedrigung verbunden sei, welche der Wärmeentwicklung entspricht, welche bei der Verbindung der Kohle mit dem Sauerstoff beobachtet wird, woher es komme, dass ausgebreitete Waldungen das Clima kälter machen.

§. 16. Durch Vereinigung unorganischer Stoffe ohne Mitwirkung der Lebensthätigkeit, theils im Momente ihrer Ausscheidung aus andern Verbindungen, theils unter Mitwirkung prädisponirender Körper, sind bis jetzt nur wenige Verbindungen dargestellt worden, welche in ihrer Zusammensetzung mit den in der organischen Natur vorkommenden übereinstimmen. Erhitztes Kalium gibt mit Kohlenoxyd eine Verbindung, welche beim Auflösen rhodizonsaures Kali bildet; dieses zerfällt dann weiter in kleesaures und croconsaures Salz. Nach *Fownes* soll Cyan gebildet werden, wenn über ein inniges Gemenge von Zuckerkohle und kohlensauren Kali Stickstoffgas geleitet wird. *Zinken* und *Bromeis* fanden beim Ausblasen eines Hochofens Cyaneisenkalium, dessen Bildung wohl nur durch directe Verbindung des Stickstoffs der Luft, begünstigt durch Druck und hohe Temperatur mit dem Kohlenstoff des Kohlenstoffkalium's zu Cyankalium erklärt werden kann. Wird Gusseisen in verdünnter Salzsäure gelöst, so wird ein flüchtiges Oel gebildet, welches nach *Schröter* aus $C_5 H_4$ besteht. Bei der Behandlung des Gusseisens mit Salpetersäure bleibt nach *Berzelius* ein schwer

lösliches, graues, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver zurück, welches sich wie Moder verhält. *Hatschet* erhielt bei Behandlung von Holzkohlenpulver mit Salpetersäure eine zusammenziehende Substanz, welche er künstlichen Gerbstoff genannt hat. Werden durch eine glühende Röhre die Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak geleitet, so bildet sich blausaures Ammoniak.

§. 17. Dagegen aber werden durch Zersetzung organischer Radicale durch die Wärme durch Sauerstoff, Chlor, Brom, starke Säuren und Basen etc., indem theils die Bestandtheile derselben sich nach andern Verhältnissen verbinden, theils einzelne Atome des einen oder andern Elementes aus den Verbindungen austreten, eine grosse Zahl neuer Radicale gebildet. Da sich die Elemente, aus welchen die organischen Radicale bestehen, nach allen möglichen Verhältnissen mit einander verbinden können, und ein organisches Radical nur so lange eins und dasselbe bleibt, so lange sein Mischungsverhältniss nicht verändert wird, dasselbe aber augenblicklich in einen andern Körper übergeht, so bald ihm einzelne Atome des einen oder andern Bestandtheils entzogen werden, so ergibt sich hieraus, dass durch passende Zersetzungen aus einer organischen Verbindung eine grosse Zahl neuer Radicale gebildet werden kann. So geht das Aethyl = $C_4 H_5$ durch Verlust von H_2 in Acetyl = $C_4 H_3$ über; auf gleiche Weise entseht aus Methyl = $C_2 H_3$ Formyl = $C_2 H$, aus Amyl = $C_{10} H_{11}$ Valeryl = $C_{10} H_9$. Durch Destillation von Salicin mit verdünnter Chromsäure entsteht die in den Blüthen von Spiraea ulmaria vorkommende spiroylige Säure. Viele Verbindungen, welche im Pflanzenreiche vorkommen, werden auch durch Zersetzung bestehender Verbindungen künstlich erhalten, und ausserdem noch viele gebildet, welche bis jetzt weder in Pflanzen noch Thieren aufgefunden worden sind (man vergl. Zersetzungen organischer Verbindungen).

III.

Namen und Zeichen der zusammengesetzten Radicale; Eintheilung und Verbindungen derselben.

§. 18. Die Namen der zusammengesetzten Radicale werden ganz willkürlich gebildet. Das Vorkommen, ihre Bildung, Zusammensetzung oder irgend eine ausgezeichnete Eigenschaft derselben geben Veranlassung zu ihrer Benennung. In der Regel erhalten die aus Kohlenstoff oder aus Kohlen- und Wasserstoff

bestehenden Radicale die Endigung *yl*, von ὕλη Stoff, diejenigen, welche aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen, die Endigung *an*, enthalten sie zugleich noch Wasserstoff, so bekommen sie die Endigung *en*.

Da die organischen Radicale in den chemischen Verbindungen genau die Rolle der Elemente in den unorganischen übernehmen, so muss jedes derselben einen bestimmten Namen erhalten, den es in allen Verbindungen, welche es bildet, behält. Die Zeichen für die zusammengesetzten Radicale werden, wie bei den Elementarstoffen, aus den Anfangsbuchstaben derselben gebildet. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$C_4\ H_5$	Ae.	Aethyl.	$C_8\ H_7$	Bu.	Buteryl.
$C_2\ H_3$	Me.	Methyl.	$C_{10}\ H_9$	Va.	Valeryl.
$C_{10}\ H_{11}$	Am.	Amyl.	$C_4\ H_3$	Ac.	Acetyl.
$C_3\ H_2$	Gl.	Glycyl.	$C_2\ H.$	Fo.	Formyl.
$C_{32}\ H_{33}$	Ce.	Cethyl.	$C_4\ H_2$	Tr.	Tartryl.
$C_{34}\ H_{33}$	Mg.	Margaryl.	$C_6\ H_3$	Cr.	Citryl.
$C_{44}\ H_{39}$	Ol.	Oleyl.	C_2	Ox.	Oxatyl.
$C_{14}\ H_5$	Bz.	Benzoyl.	$\left.\begin{matrix} N \\ C_2 \end{matrix}\right\}$	Cy.	Cyān.
$C_{14}\ H_5$	Sp.	Spiroyl.	$\left.\begin{matrix} N \\ C_3 \end{matrix}\right\}$	Pa.	Parabān.
$C_{20}\ H_{11}$	Cu.	Cuminyl.	$\left.\begin{matrix} N_2 \\ C_3 \end{matrix}\right\} H_4$	Xa.	Xanthēn.
$C_{16}\ H_7$	Ci.	Cinnamyl.	$\left.\begin{matrix} N_6 \\ C_8 \end{matrix}\right\} H_4$	Ph.	Phaiēn.
$C_{10}\ H_8$	Ca.	Camphyl.	$\left.\begin{matrix} O_2 \\ C_4 \end{matrix}\right\} H_6$	Kd.	Kakodyl.
$C_{12}\ H_6$	Be.	Benzyl.			
$C_2\ H_2$	El.	Elayl.			

u. s. w.

Werden die Formeln der organischen Verbindungen durch ihre Zeichen ausgedrückt, so heissen sie *rationelle* Formeln; *empirische* werden sie genannt, wenn nur (ohne Rücksicht auf die Radicale) das absolute Verhältniss der, die Verbindung constituirenden, Atome durch die Formel angegeben wird; so ist z. B. $C_8\ H_8\ O_4$ die empirische Formel für das essigsaure Aethyloxyd, $C_4\ H_5\ O + C_4\ H_3\ O_3 = Ae\ O + Ac\ O_3$ die rationelle Formel.

Da in den Formeln, durch welche die chemischen Verbindungen der zusammengesetzten Radicale ausgedrückt werden, nur ihre Zeichen gesetzt werden, so wird bisweilen die Zahl der einzelnen Kohlen-, Wasser- und Stickstoff-Atome, aus welchen das zusammengesetzte Radical besteht, durch Zahlen angegeben, welche dem Zeichen vorangesetzt werden.

Ist die Endsilbe der Radicale *yl*, so bedeutet die obere Zahl den Kohlenstoff und die untere den Wasserstoff; ist die Endigung *an*, so gibt die untere die Stickstoffatome an, und endigt sich das Radical auf *en*, so bezieht sich die obere auf den Kohlenstoff, die mittlere auf den Stickstoff und die untere auf den Wasserstoff. Z. B.

^{2}Ox	=	Oxatyl	bestehend	aus	2	At.	Kohlenstoff.					
$^{4}_{5}Ae$	=	Aethyl	„	„	4	„	„	und	5	At.	Wasserstoff.	
$^{44}_{39}Ol$	=	Oleyl	„	„	44	„	„	„	39	„	„	
$^{2}_{1}Cy$	=	Cyan	„	„	2	„	„	„	1	„	Stickstoff.	
$^{3}_{1}Pa$	=	Paraban	„	„	3	„	„	„	1	„	„	
$\overset{3}{\underset{4}{{}_{2}Xa}}$	=	Xanthen	„	„	3	„	„	„	2	„	„	und 4 At. Wasserstoff.

§. 19. Die zusammengesetzten Radicale zerfallen gleich den Elementarstoffen in saure (elektro-negative) und basische (elektro-positive). Die sauren kommen in ihren Eigenschaften mehr mit den Metalloiden, die basischen mehr mit den Metallen überein. Jedoch lassen die chemischen Verhältnisse der zusammengesetzten Radicale ebenso wenig eine strenge Classification zu, wie die der Elemente.

Die *chemischen Eigenschaften* der zusammengesetzten Radicale sind abhängig von ihren elementaren Bestandtheilen. *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Arsenik* und *Phosphor* bilden einzeln oder gemeinschaftlich, sich wechselseitig vertretend, mit dem Wasserstoff mehr oder weniger stark basische Verbindungen. Die basischen Charaktere derselben treten um so mehr hervor, je mehr Atome Wasserstoff mit den genannten Körpern verbunden sind. Die Radicalbilder (§. 8) selbst besitzen schwach-saure Eigenschaften. Alle *singulären Radicale* gehören zu der *sauren* und alle *binären* zu der *basischen* Reihe.

§. 20. Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale werden eingetheilt in:

Verbindungen erster Ordnung,
„ *zweiter* „
„ *dritter und höherer Ordnung.*

Die zusammengesetzten Radicale verbinden sich unter einander und mit den Elementarstoffen nach denselben Gesetzen, nach welchen die letztern sich zu unorganischen Verbindungen

vereinigen. Die Verbindungen erster Ordnung stehen auf gleicher Stufe, wie die der Elemente unter einander. Wird in den Verbindungen erster Ordnung mit R das Radical und mit V der mit dem Radical verbundene Körper bezeichnet, so ist die Verbindungsreihe folgende:

R + V; R + 2 V; R + 3 V; R + 4 V; R + 5 V . .
2 R + V; 2 R + 3 V; 2 R + 5 V; 2 R + 7 V; . . .

In seltenen Fällen mögen auch Verbindungen vorkommen entsprechend der Formel: 3 R + V . . . ; R + 6 V; und 2 R + 9 V. Jedoch erreicht in den Sauerstoffverbindungen erster Ordnung, welche am besten bekannt sind, die Zahl der Sauerstoffatome selten 5; finden sich mehr vor, so gehören sie meistens zu den Verbindungen höherer Ordnung.

Die Verbindungen zweiter, dritter und höherer Ordnung erfolgen ebenfalls nach den gleichen Verhältnissen, nach welchen sich die unorganischen Verbindungen der entsprechenden Ordnung gebildet werden (m. vergl. jedoch *Liebigs* Theorie der mehrbasischen Säuren.

I. *Verbindungen erster Ordnung.*

§. 21. Zu den Verbindungen erster Ordnung gehören:

a. *Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale mit den Elementarstoffen.*
b. *Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale unter einander.*

Da die zusammengesetzten Radicale sich in ihren Verbindungen ganz wie Elemente verhalten, so müssen sie sowohl mit den Elementarstoffen, als unter einander Verbindungen bilden können. Zwischen den singulären und binären Radicalen muss ein ähnliches Verhältniss statt finden, wie zwischen den Metalloïden und den Metallen. Ebenso wenig wie bis jetzt alle Elemente mit einander verbunden werden konnten, war es möglich, die zusammengesetzten Radicale mit allen Elementarstoffen, oder mit allen übrigen zusammengesetzten Radicalen in Verbindung zu bringen. Viele derselben sind nur in *einer*, einige in *zwei* bis *drei* Verbindungen bekannt, während andere mit den meisten Elementarstoffen verbunden worden sind. Es ist eine der Hauptaufgaben der organischen Chemie, *ein* und *dasselbe* Radical in vielfache Verbindungen zu bringen. Bis jetzt sind Verbindungen der zusammengesetzten Radicale mit Sauerstoff, Wasserstoff, Selen, Tellur, den Salzbildern und den Metallen bekannt.

§. 22. Die *chemischen Eigenschaften* der Verbindungen erster Ordnung sind abhängig von der chemischen Natur der zusammengesetzten Radicale und der mit denselben verbundenen Körper, so wie von der Anzahl der wechselseitig in Verbindung getretenen Atome.

Die *singulären Radicale* geben *mit einander* und mit den *sauren Elementarstoffen* stets *saure* Verbindungen. Vereinigen sie sich aber mit den *basischen Elementarstoffen*, so entstehen je nach der *Grösse der chemischen Differenz* und nach der *Zahl der Atome* der einen oder andern Substanz, *neutrale*, *basische* und *saure Verbindungen*. Halten sich nämlich in der Verbindung die wechselseitigen entgegengesetzten chemischen Eigenschaften das Gleichgewicht, so wird die Verbindung indifferent erscheinen; ist aber die chemische Natur des einen oder andern Bestandtheils überwiegend, so wird die Verbindung mit basischen oder sauren Charakteren begabt sein.

Die *binären Radicale* geben mit *binären Radicalen* oder mit *basischen Elementarstoffen* nur basische Verbindungen. Mit den *sauren Elementen* können ebenfalls *indifferente*, *basische* und *saure Verbindungen* entstehen. Da sowohl die Elementarstoffe als die zusammengesetzten Radicale die Fähigkeit besitzen, sich mit den zusammengesetzten Radicalen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, so folgt aus dem so eben Gesagten von selbst, dass ein und dasselbe Radical, je nach der Zahl der Atome der Körper, welche mit ihm in Verbindung gegangen sind, indifferente, basische und saure Verbindungen bilden kann. Ebenso wie z. B. 1 At. Mangan mit 1 At. Sauerstoff eine Basis und mit 3 At. Sauerstoff eine Säure hervorbringt, kann 1 At. eines binären Radicals mit 1 At. Sauerstoff eine Basis und mit 3 At. Sauerstoff eine Säure bilden. Die Salzbilder vereinigen sich sowohl mit den basischen Metallen, als mit den binären Radicalen zu neutralen Verbindungen, während sie mit den sauren Elementen und mit den singulären Radicalen saure Verbindungen hervorbringen.

§. 23. Je nach den Stoffen, welche mit den zusammengesetzten Radicalen verbunden sind, können die Verbindungen derselben erster Ordnung, wie aus §§. 21 und 22 hervorgeht, eingetheilt werden in:

a. *Sauerstoffverbindungen.*
b. *Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.*
c. *Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.*
d. *Stickstoffverbindungen.*
e. *Wasserstoffverbindungen.*

f. *Metallverbindungen.*

g. *Verbindungen der zusammengesetzten Radicale unter einander.*

§. 24. Die *Sauerstoffverbindungen* sind die zahlreichsten dieser Klasse. Sie kommen theils in der organischen Natur vor, theils werden sie künstlich durch Zersetzung erhalten. So entsteht das Athyloxyd bei der Gährung des Zuckers, das Methyloxyd bei der Destillation des Holzes, das Acetyloxyd und die Essigsäure aus dem Aethyloxyd, und die Ameisensäure aus dem Methyloxyd. Sie zerfallen:

a. in *Sauerstoffbasen;* b. in *Sauerstoffsäuren* und c. in *indifferente Sauerstoffverbindungen.* Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_2)\ O$	Ox O	unbekannt	$(C_{20}\ H_{11})\ O$	Cu O	Cuminyloxyd
,, O_2	,, O_2	oxalige Säure	,, O_3	,, O_3	Cuminsäure
,, O_3	,, O_3	Oxalsäure	$(C_4\ H_5)\ O$	Ae O	Aethyloxyd
$(C_4\ H_3)\ O$	Ac O	Acetyloxyd	$(C_2\ H_3)\ O$	Me O	Methyloxyd
,, O_2	,, O_2	acetylige Säure	$(C_{20}\ H_{11})\ O$	Am O	Amyloxyd
,, O_3	,, O_3	Essigsäure	$(C_3\ H_2)\ O$	Gl O	Glycyloxyd
$(C_{10}\ H_9)\ O$	Va O	Valeryloxyd	$(C_{32}\ H_{33})\ O$	Ce O	Cethyloxyd
,, O_3	,, O_3	Baldriansäure	$\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}O$	Cy O	Cyansäure
$(C_{34}\ H_{33})\ O$	Mg O	Margaryloxyd			
$(C_{34}\ H_{33})_2\ O_5$	$Mg_2\ O_5$	Stearinsäure	$(C_4)\ O_5$	Cr O_5	Croconsäure
,, O_3	Mg O_3	Margarinsäure	$\left.\begin{matrix}N\\C_3\end{matrix}\right\}O_3$	Pa O_2	Parabansäure
$(C_2\ H)\ O$	Fo O	Formyloxyd (?)			
,, O_2	,, O_2	formyligeSäure(?)	$\left.\begin{matrix}N_2\\C_{16}\end{matrix}\right\}O$	In O	Indenoxyd
,, O_3	,, O_3	Ameisensäure			
$(C_{14}\ H_5)\ O$	Bz O	Benzoyloxyd (?)	$(C_4\ H_2)\ O_5$	Tr O_5	Weinsäure
,, O_2	,, O_2	benzoylige Säure	$(C_6\ H_3)\ O_6$	Cr O_6	Citronensäure
,, O_3	,, O_3	Benzoesäure	$\left.\begin{matrix}Ar\\C_6\end{matrix}\right\}H_6,\ O$	Kd O	Kakodyloxyd
$(C_{14}\ H_5)\ O_3$	Sp O_3	spiroylige Säure	,, O_3	,, O_3	Kakodylsäure
,, O_5	,, O_5	Spiroylsäure			

u. s. w.

Die Säuren werden auch durch einen Queerstrich über das Zeichen des Radicals ausgedrückt: $\overline{O}$ = Kleesäure, $\overline{Tr}$ = Weinsäure etc.

§. 25. Schwefelverbindungen erster Ordnung werden nur wenige in der organischen Natur angetroffen; hieher kann das Senföl gerechnet werden, obgleich es auch auf andere Weise betrachtet werden kann. Die meisten werden künstlich erhalten und in der Regel durch doppelte Wahlverwandtschaft. Werden

Verbindungen organischer Radicale mit Chlor mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium zusammengebracht, so bildet sich in den meisten Fällen Chlorkalium und eine Verbindung des Radicals mit Schwefel. Auf gleiche Weise können auch Selen und Tellurverbindungen erhalten werden. Sie zerfallen wie die Sauerstoffverbindungen:

a. in *Sulfobasen;* b. in *Sulfosäuren* und c. in *indifferente Sulfoverbindungen*. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4 H_5)$ S	Ae S	einf. Schwefeläthyl	$\left.\begin{matrix} N \\ C_2 \end{matrix}\right\}$ S	Cy S	Schwefelcyan
„ S_2	„ S_2	zweif. Schwefeläthyl	$\left.\begin{matrix} N_2 \\ C_3 \end{matrix}\right\} H_4, S_2$	Xa S_2	zweif. Schwefelxanthēn
$(C_2 H_3)$ S	Me S	einf. Schwefelmethyl	$\left.\begin{matrix} N_6 \\ C_8 \end{matrix}\right\} H_4, S_2$	Ph S_4	vierf. Schwefelphaiēn
„ S_2	„ S_2	zweif. Schwefelmethyl	$\left.\begin{matrix} N_9 \\ C_{10} \end{matrix}\right\} H_7, S_4$	Xu S_4	vierf. Schwefelxanthēn
$(C_2 H_2)$ S	El S	einf. Schwefelelayl	$\left.\begin{matrix} N_2 \\ C_8 \end{matrix}\right\} H_5, S_4$	Sy S_2 (?)	Senföl
„ S_2	„ S_2	zweif. Schwefelelayl	$\left.\begin{matrix} Ar \\ C_4 \end{matrix}\right\} H_6, S$	Kd S	Schwefelkakodyl
„ S_5	„ S_5	fünff. Schwefelelayl			
$(C_{14} H_5)$ S	Bz S	Schwefelbenzoyl			

u. s. w.

§. 26. Die *Verbindungen der zusammengesetzten singulären und binären Radicalen mit den Salzbildern* werden in der Natur nicht angetroffen. Sie werden alle künstlich, theils direct, theils durch doppelte Wahlverwandtschaft, theils durch Zersetzung organischer Verbindung durch Chlor, Brom oder Jod erhalten. So bildet sich z. B. bei der Destillation von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Chlorkalium schwefelsaures Kali und Chloräthyl; durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entsteht Chlorwasserstoffsäure und dreifach Chloracetyl (man vergl. jedoch §. 31). Die Verbindungen mit den Salzbildern haben entweder saure oder indifferente Eigenschaften und zerfallen daher:

a. in *Chlorosäuren*, *Bromosäuren* und *Jodosäuren*, und b. in *neutrale Haloidverbindungen*. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
(C_2) Chl	Ox Chl	einfach Chloroxatyl	$\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ Chl	Cy Chl	Chlorcyan
„ Chl_2	„ Chl_2	zweif. Chloroxatyl	„ Br	„ Br	Bromcyan
			„ Jd	„ Jd	Jodcyan
„ Chl_3	„ Chl_3	dreif. Chloroxatyl	$(C_4 H_5)$ Chl	Ae Chl	Chloräthyl
			„ Br	„ Br	Bromäthyl
$(C_2 H)$ Chl	Fo Chl	einfach Chlorformyl	„ Jd	„ Jd	Jodäthyl
„ Chl_3	„ Chl_3	dreif. Chlorformyl	$(C_2 H_3)$ Chl	M Chl	Chlormethyl
			„ Br	„ Br	Brommethyl
„ Br	„ Br	einfach Bromformyl	„ Jd	„ Jd	Jodmethyl
			$(C_2 H_2)$ Chl	El Chl	Chlorelayl
„ Br_3	„ Br_3	dreif. Bromformyl	„ Br	„ Br	Bromelayl
			„ Jd	„ Jd	Jodelayl
„ Jd	„ Jd	einf. Jodformyl	$(C_{10} H_{11})$ Chl	Am Chl	Chloramyl
$(C_4 H_3)$ Chl	Ac Chl	einfach Chloracetyl	„ Br	„ Br	Bromamyl
„ Chl_3	„ Chl_3	dreif. Chloracetyl	$\left.\begin{matrix}As\\C_6\end{matrix}\right\}H_6$, Chl	Kd Chl	Chlorkakodyl
			„ B	„ Br	Bromkakodyl
„ Br	„ Br	einfach Bromacetyl			

u. s. w.

§. 27. *Stickstoffverbindungen* sind nicht viele bekannt. Auch ist es öfters zweifelhaft, ob der Stickstoff mit dem zusammengesetzten Radical verbunden, oder ob er selbst Bestandtheil des Radicals ist (man vergl. bei den Zersetzungen der organischen Verbindungen die Einwirkung des Ammoniaks und der Salpetersäure auf dieselben). Die meisten Verbindungen des Stickstoffs werden erhalten durch Einwirkung des Ammoniaks auf ein organisches Oxyd; es bildet sich Wasser und eine Verbindung des Radicals mit Stickstoff. Sie sind meistens indifferent und verwandeln sich durch Wasserzersetzung wieder in Ammoniak und das frühere Oxyd. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_{14} H_5)$ N	Bz N	Stickstoffbenzoyl	$(C_{12} H_5)$ N	Bd N	Stickstoffbenzid
$(C_{14} H_5)_3 N_2$	Bz_3 N_2	Benzoylstickstoff	$(C_{14} H_9)_3 N_2$	Bz_3 N_2	Hydrobenzamid

u. s. w.

§. 28. *Wasserstoffverbindungen.* Mit den singulären Radicalen bildet der Wasserstoff Säuren, welche den unorganischen Wasserstoffsäuren entsprechen. Z. B. die Cyanwasserstoffsäure = Cy H. Ob der Wasserstoff auch mit binären Radicalen sich vereinigt, ist nicht mit Bestimmtheit bekannt. Die Existenz solcher Verbindungen kann jedoch nicht geläugnet werden; denn ebenso, wie ein saures zusammengesetztes Radical mit sauren Elementarstoffen sich vereinigen kann, wird sich auch ein basisches Radical mit dem basischen Wasserstoff verbinden können. Nur ist es in den meisten Fällen sehr schwierig, wenn das Radical selbst Wasserstoff enthält, zu bestimmen, ob sämmtliche Wasserstoffatome Bestandtheile des Radicals sind, oder ob ein Theil des vorhandenen Radicals mit dem Wasserstoff verbunden ist.

Wie aus §. 8 hervorgeht, betrachten *Liebig* und *Wöhler* das Bittermandelöl als eine Verbindung eines ternären Sauerstoff-haltigen Radicals mit Wasserstoff = $(C_{14}\ H_5\ O_2) + H$. Auf ähnliche Weise lässt sich das römische Kümmelöl als $(C_{20}\ H_{11}\ O_2) + H$ betrachten.

Nach *Berzelius* ist die sogenannte Schwefelblausäure eine Verbindung eines ternären Schwefel-haltigen Radicals Rhodan mit Wasserstoff oder Rhodanwasserstoffsäure = $(N\ C_2\ S_2) + H$ und die Ueberschwefelblausäure eine Wasserstoffverbindung des Xanthens = $(N\ C_2\ S_2) + H$. Seine Rubeanwasserstoffsäure entspricht der Formel $(N\ C_2\ H\ S_2) + H$. Nach der Theorie *H. Davy's*, welcher viele Chemiker huldigen, sind sämmtliche Säurenhydrate Wasserstoffverbindungen eines zusammengesetzten Sauerstoff-haltigen Radicals. Das Nähere über diese Theorie ist bei den Verbindungen II. Ordnung: Hydrate, mitgetheilt.

§. 29. *Metallverbindungen.* Am genausten untersucht sind die Metallverbindungen des Cyans. (Nach der Ansicht derjenigen Chemiker, welche Sauerstoff- und Schwefel-haltige Radicale annehmen, überhaupt die Hydrate der Säuren als Wasserstoffverbindungen betrachten, sind sowohl die Sauerstoff- als Schwefelsalze Metallverbindungen zusammengesetzter Radicale.) Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$K \begin{cases} N \\ C_2 \end{cases}$	K Cy	Cyankalium	$K\ (C_4\ H_5)$	K Ae	Aethylkalium (?)
			$(C_4\ H_5)\ St$	Ae St	Antimonäthyl
Na „	Na „	Cyannatrium	$K\ (C_2)$	K Ox	Oxatylkalium (?)
Ba „	Ba „	Cyanbarium	u. s. w.		
Ca „	Ca „	Cyancalcium			
Zn „	Zn „	Cyanzink			

§. 30. *Verbindungen der zusammengesetzten Radicale unter einander.* Verbindungen der singulären Radicale mit binären, so wie der binären mit binären, kommen in der Natur wohl sehr häufig vor; nur ist es in den meisten Fällen sehr schwierig nachzuweisen, wegen der leichten Zersetzbarkeit der organischen Verbindungen, aus welchen Radicalen dieselben bestehen. Hieher gehören die Verbindungen des Cyans mit Aethyl, Methyl etc., entsprechend den Formeln Ae Cy, Me Cy etc.

§. 31. Wie in den zusammengesetzten Radicalen die in chemischer Beziehung gleichartigen Bestandtheile, wie *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Phosphor* und *Arsenik* (§. 8) sich wechselseitig zu vertreten im Stande sind, ebenso können sich auch in den Verbindungen derselben erster Ordnung sowohl Elementarstoffe, als zusammengesetzte Radicale, welche in ihren chemischen Eigenschaften mit einander übereinkommen, ersetzen. So kann der Sauerstoff ganz oder theilweise durch Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Cyan etc. ersetzt werden, ohne dass durch eine solche Vertretung der chemische Charakter der Verbindung eine Aenderung erleidet. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_{14} H_5)$	Bz	Benzoyl.	$(C_4 H_3)$	Ac	Acetyl
„ O_3	„ O_3	Benzoesäure.	„ O	„ O	Acetyloxyd
„ $\begin{cases} O_2 \\ Chl \end{cases}$	„ $\begin{cases} O_2 \\ Chl \end{cases}$	Chlorbenzoylsäure	„ O_2	„ O_2	acetylige Säure
„ $\begin{cases} O_2 \\ Br \end{cases}$	„ $\begin{cases} O_2 \\ Br \end{cases}$	Brombenzoylsäure	„ O_3	„ O_3	Essigsäure
$(C_{14} H_5)$	Sp	Spiroyl	„ $\begin{cases} O \\ S \end{cases}$	„ $\begin{cases} O \\ S \end{cases}$	Schwefelacetyloxyd
„ O_3	„ O_3	spiroylige Säure	„ $\begin{cases} O_2 \\ Chl \end{cases}$	„ $\begin{cases} O \\ Chl \end{cases}$	Chloracetylsäure
„ O_5	„ O_5	Spiroylsäure	„ $\begin{cases} O \\ S \\ Chl \end{cases}$	„ $\begin{cases} O \\ S \\ Chl \end{cases}$	Chlorschwefelacetylsäure
„ $\begin{cases} O_4 \\ Chl \end{cases}$	„ $\begin{cases} O_4 \\ Chl \end{cases}$	Chlorspiroylsäure			

u. s. w.

Die Chlorbenzoylsäure ist nach der aufgestellten Formel Benzoesäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Chlor vertreten ist. Schwefelacetyloxyd entspricht der acetyligen Säure etc.

Manche Verbindungen jedoch, welche zugleich Sauerstoff und Chlor enthalten, haben eine andere Zusammensetzung, und gehören, wenn sie saure Eigenschaften besitzen, zu den gepaarten Säuren. Die Chlorspiroylsäure ist wahrscheinlich eine Verbindung von spiroyliger Säure mit unterchloriger Säure = Sp O_3, Chl O.

Die Verbindungen werden in der Regel durch Einwirkung von Chlor auf organische Oxyde erhalten. Indem das Chlor durch Wasserstoffentziehung das Radical der Verbindung zersetzt, und dasselbe dadurch in ein neues, wasserstoffärmeres Radical übergeführt wird, verbindet sich mit dem neuentstandenen Radical nicht nur der schon vorhandene Sauerstoff, sondern in der Regel noch so viele Atome Chlor, als Wasserstoffatome entzogen wurden.

Die Thatsache, dass in sehr vielen Fällen bei der Zersetzung organischer Körper durch Chlor neue Verbindungen entstehen, welche ebenso viel Atome Chlor enthalten, als der Körper Wasserstoffatome verloren, hat die Lehre von den Typen hervorgerufen, welche in §. 9 schon angedeutet wurde. Durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl werden nach und nach dem Aethyl sämmtliche Atome Wasserstoff entzogen, und in demselben Verhältniss, als diess geschieht, dafür chlorreichere Verbindungen gebildet; zuletzt bleibt eine Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor zurück.

Die Verbindungen, welche entstehen, sind folgende:

$C_4\ H_5\ Chl$	= Chloräthyl	= 10	Atome
$C_4\ H_4\ Chl_2$		= 10	„
$C_4\ H_3\ Chl_3$		= 10	„
$C_4\ H_2\ Chl_4$		= 10	„
$C_4\ H\ Chl_5$		= 10	„
$C_4\ Chl_6$		= 10	„

Ebenso wird das Aethyloxyd durch Einwirkung von Chlor nach und nach in folgende Verbindungen übergeführt:

$C_5\ H_5\ O$	= Aethyloxyd	= 10	Atome
$C_4\ H_4\ Chl\ O$		= 10	„
$C_4\ H_3\ Chl_2\ O$		= 10	„
$C_4\ H_3\ Chl_3\ O$		= 10	„
$C_4\ H\ Chl_4\ O$		= 10	„
$C_4\ Chl_5\ O$		= 10	„

Da nun für jedes Atom Wasserstoff, welches aus der Verbindung entweicht, 1 At. Chlor eintritt, so muss natürlich die Summe der einzelnen Atome sich gleich bleiben. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Verbindung $C_4\ H_3\ Chl_2\ O$ bilden sich zwei neue Verbindungen, welche Schwefel enthalten:

$C_4\ H_3\ Chl_2\ O$	= 10	Atome
$C_4\ H_3\ Chl\ S\ O$	= 10	„
$C_4\ H_3\ S_2\ O$	= 10	„

In diesem Falle tritt Chlor aus und wird durch Schwefel ersetzt. Alle diese Verbindungen nun, in welchen 10 einzelne Atome vorkommen, gehören nach *Dumas* zu ein und derselben Type, und zwar vertritt bei der Einwirkung des Chlors auch Chloräthyl das Chlor den

Wasserstoff in allen seinen Eigenschaften, und in letzterm Falle wird das Chlor durch Schwefel vertreten. *Dumas* bezeichnet daher diese Verbindungen auf folgende Weise:

$$C_4 \; H_5 \; Chl \qquad C_4 \; H_5 \; O$$

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Chl \end{matrix} \right. Chl \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Chl \end{matrix} \right. O \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Chl_2 \end{matrix} \right. O$$

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Chl_2 \end{matrix} \right. Chl \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Chl_2 \end{matrix} \right. O \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Chl \\ S \end{matrix} \right. O$$

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Chl_3 \end{matrix} \right. Chl \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Chl_3 \end{matrix} \right. O \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ S_2 \end{matrix} \right. O$$

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Chl_4 \end{matrix} \right. Chl \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Chl_4 \end{matrix} \right. O \qquad \text{u. s. w.}$$

$$C_4 \; Chl_5 \; Chl \qquad C_4 \; Chl_5 \; O$$

Durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäure und Baldriansäure entstehen folgende Verbindungen:

$$C_4 \; H_4 \; O_4 = \text{Essigsäurehydrat} = 12 \text{ Atome.}$$

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Chl_3 \end{matrix} \right. O_4 = \text{Chloressigsäure} = 12 \text{ „}$$

$$C_{10} \; H_{10} \; O_4 = \text{Baldriansäure} = 24 \text{ „}$$

$$C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Chl_3 \end{matrix} \right. O_4 = \text{Chlorvalerinsäure} = 24 \text{ „}$$

$$C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Chl_4 \end{matrix} \right. O_4 = \text{Chlorvaleronsäure} = 24 \text{ „}$$

Ebenso entstehen durch Einwirkung von Brom und Jod auf organische Verbindungen ganz ähnliche Reihen. Es ist bereits §. 9 angegeben worden, dass eine Vertretung der Elemente im Sinne von *Dumas* nicht angenommen werden kann. Es ist eine bekannte Sache, dass sich z. B. ein saures Element mit basischen und sauren Elementen in denselben Atomverhältnissen verbindet, z. B.

$$Ph\,H_3, \; Ph\,Chl_3, \; Ph\,Br_3, \; Ph\,O_3.$$

Durch Einwirkung von 6 At. Chlor auf Ph H_3 kann entstehen: Ph Chl_3 und 3 H Chl; in dem Momente, in dem das Chlor den Wasserstoff entzieht, verbindet sich der frei gewordene Phosphor mit ebenso vielen Atomen Chlor, als Wasserstoff vorher mit demselben verbunden waren. Obgleich nun die Anzahl der Atome in beiden Fällen sich gleich bleibt, so sind doch Phosphorwasserstoff und Chlorphosphor in chemischer Beziehung ganz verschiedene Verbindungen; die erstere ist eine Basis, weil der Wasserstoff überwiegt, die letztere eine starke Säure. So sind C_4 H_4 und C_4 Chl_4 entsprechende Verbindungen, in denen die Summe der Atome gleich ist; aber die erste Verbindung muss basische und die letztere saure Eigenschaften haben. Zwar kann eingewendet werden: der Chlorphosphor zersetzt sich, mit Wasser in Berührung gebracht, augenblicklich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure; er verbindet sich mit dem Ammoniak ganz wie eine Säure; aber diese Eigenschaften mangeln dem Chlorkohlenstoff. Er reagirt nicht sauer, zerlegt nicht das Wasser, und ver-

bindet sich nicht mit den Basen. Der Schwefelkohlenstoff reagirt auch nicht sauer. Der Chlorkohlenstoff zerlegt das Wasser nicht, weil er in demselben unlöslich ist, und diess ist auch der Grund, dass die meisten organischen Chlorverbindungen auf salpetersaures Silberoxyd nicht einwirken.

Ein organisches Radical existirt nur so lange, als sein Mischungsverhältniss nicht geändert wird. In allen Verbindungen, welche Aethyl mit Sauerstoff Chlor oder Brom etc. bilden kann, erleidet das Aethyl keine Veränderung. Die relative Lage der Atome ist in diesen Verbindungen stets dieselbe. Chloräthyl und Schwefelkalium zersetzen sich wechselseitig unter Bildung von Chloräthyl und Schwefelkalium. Verwandelt sich Aethyloxyd in Essigsäure, so bleibt die Zahl der Atome die gleiche; aber in dem Verhältniss, als das Aethyl Wasserstoff verliert, geht es in ein neues Radical, in Acetyl, über, und an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs begibt sich im Momente der Bildung eine äquivalente Anzahl Atome Sauerstoff; sämmtliche Sauerstoffatome aber verhalten sich sauer, während das neu entstandene Radical seinen positiven Charakter beibehält. Während Aethyloxyd eine Basis ist, ist Essigsäure eine Säure, und dennoch ist die Anzahl der Atome gleich. Würde der Sauerstoff den Wasserstoff in der Säure vertreten, wie *Dumas* annimmt, so müsste auch die Essigsäure eine basische Verbindung sein. Ist daher Aethyloxyd C_4, H H H H H, O, so ist wasserfreie Essigsäure C_4, H H H, O O O. Auf gleiche Weise, wie durch Sauerstoff dem Aethyl Wasserstoff entzogen und dasselbe dadurch in Acetyl übergeführt werden kann, kann dies auch durch Chlor geschehen, und an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs begeben sich dann gleich viele Atome Chlor. Wird Aethyloxyd C_4, H H H H H, O durch Chlor zersetzt, so entsteht C_4, H H H, Chl Chl O. An derselben Stelle, an welcher in dem Aethyloxyd 2 At. Wasserstoff liegen, befinden sich in der wasserfreien Essigsäure 2 At. Sauerstoff, und in der entsprechenden Chlorverbindung 2 At. Chlor; es sind daher 2 At. Sauerstoff in der Essigsäure durch 2 At. Chlor vertreten. Diese 2 Atome Chlor und das 1 At. Sauerstoff, welche in der Chlorverbindung gemeinschaftlich mit dem Acetyl verbunden sind, verhalten sich zusammengenommen eben so sauer, wie die 3 At. Sauerstoff in der Essigsäure. Im Aethyloxyd, in der wasserfreien Essigsäure, und in der entsprechenden Chlorverbindung ist die Summe der Atome stets die gleiche, und die Gruppirung, welche im Aethyloxyd statt findet, bleibt in den andern Verbindungen. Wenn daher nur auf die Zahl der Atome (gleichviel, ob gleichartige oder ungleichartige) und auf die wechselseitige Lage derselben Rücksicht genommen wird, so können diese Verbindungen, als zu einer Gruppe oder Type gehörig, ohne Anstand betrachtet werden. Im Aethyloxyd ist ein binäres Radical, bestehend aus 4 einzelnen Kohlenstoff- und 5 einzelnen Wasserstoffatomen, verbunden mit einem einfachen Atom Sauerstoff; die Essigsäure enthält ein aus 4 Atomen Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff bestehendes Radical, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff.

Aber chemisch sind es verschiedene Verbindungen, und um so mehr, je verschiedener der chemische Charakter der Atome ist, welche in der Verbindung an die Stelle der ausgetretenen sich begeben, denn der chemische Charakter der Verbindung ist allein abhängig von den chemischen Verhältnissen der die Verbindung constituirenden Bestandtheile.

Nach *Graham* Moleculartheorie ist jede chemische Verbindung, sei sie unorganisch oder organisch, binär; in den organischen Verbindungen besitzt eine Reihe der Elemente basische und eine andere saure Eigenschaften; er schreibt daher die Formeln dieser Verbindungen in zwei Reihen; die obere Reihe entspricht den sauren und die untere den basischen Elementen. Z. B.

$$\text{Aether} = \frac{H_5\ O}{C_4} \qquad \text{Chlorkohlenstoff} = \frac{Chl_4}{C_4}$$

$$\text{Chloräthyl} = \frac{H_5\ Chl}{C_4} \qquad \text{Essigsäure} = \frac{H_3\ O_3}{C_4}$$

Zu den sauren Elementarstoffen rechnet *Graham* Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff; der Kohlenstoff ist das basische Element; woher rühren nach dieser Ansicht die starksauren Eigenschaften der Kleesäure und die basischen des Ammoniaks? Diese Ansicht fällt bei genauer Betrachtung mit der *Dumas'*schen zusammen.

Nach *Berzelius*, welcher gleichfalls die allgemeine Vertretung der Elementarstoffe im Sinne von *Dumas* verwirft, bestehen die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor, Brom etc. auf organische Verbindungen gebildet werden, entweder, wenn sie Sauerstoff-frei sind, aus einem organischen Radical mit Chlor oder Brom, oder, wenn sie zugleich noch Sauerstoff enthalten, aus einer organischen Chlorverbindung und einer Sauerstoffverbindung, welche dasselbe Radical besitzen, so dass in der Chlorverbindung der Sauerstoff in der Sauerstoffverbindung durch Chlor vertreten ist; oder sie sind Verbindungen zwischen dem Oxyde eines organischen Radicals mit der Chlor- oder Bromverbindung eines andern Radicals. Wie bekannt hat *Rose* (Pogg. Annal. 40. 395) Verbindungen entdeckt, welche aus Schwefel, Chlor und Sauerstoff, aus Molybdan, aus Chrom, aus Walfrom, sämmtlich in Verbindung mit Sauerstoff und Chlor, bestehen. Hieher gehört auch die *Regnault'*sche Chlorschwefelsäure. Diese Verbindungen betrachtet *Rose* als Doppelverbindungen von Oxyden mit Chloriden.

Chlorschwefelsäure	$S\,Chl_3 + 2\ S\,O_3 = S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Chl_3 \end{matrix} \right.$		(Regnault)
„	$S\,Chl_3 + 5\ S\,O_3 = S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Chl \end{matrix} \right. + S\,O_3$		(Rose)
Chlormolybdanoxyd	$Mo\,Chl_3 + 2\ Mo\,O_3 = Mo \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Chl \end{matrix} \right.$		„
Chlorwalfromoxyd	$W\,Chl_3 + 2\ W\,O_3 = W \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Chl \end{matrix} \right.$		„
„	$2W\,Chl_3 + W\,O_3 = W$		(Bonnet)

Chlorchromoxyd $Cr\,Chl_3 + 2\,Cr\,O_3 = Cr\left\{\begin{matrix}O_2\\Chl\end{matrix}\right.$ (Rose)

Chlorkohlenoxyd $C\,Chl_2 + C\,O_2 = C\left\{\begin{matrix}O\\Chl\end{matrix}\right.$ (J. Davy)

Die Formeln, welche *Berzelius* für die Chlor-haltigen organischen Verbindungen gegeben hat, welche zugleich noch Sauerstoff enthalten, kommen mit diesen überein. Z. B.

Chloressigsäure (wasserfrei) $= C_4\,Chl_3\,O_3$

besteht nach *Berzelius* aus:

$\left.\begin{matrix}1\ \text{At. Chloroxatylsäure}\ Ox\,Chl_3\\+ 1\ \text{,, Kleesäure}\ Ox\,O_3\end{matrix}\right\} = C_4\,Chl_3\,O_3$

Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd entstehen, entsprechen nach *Berzelius* folgenden Formeln:

Die Verbindung $= C_4\,H_3,\,Chl_2\,O = Ac\left\{\begin{matrix}Chl_2\\O\end{matrix}\right.$

besteht aus:

$\left.\begin{matrix}2\ \text{At. Chloracethyl}\ 2\,(Ac\,Chl_3)\\1\ \text{,, Essigsäure}\ Ac\,O_3\end{matrix}\right\} = 3\,(C_4\,H_3,\,Chl_2\,O.)$

Chlorbenzoylsäure $= C_{14}H_5,\,Chl\,O_2 = Bz\left\{\begin{matrix}O_2\\Chl\end{matrix}\right.$

betrachtet *Berzelius* aus:

$\left.\begin{matrix}1\ \text{At. Benzoesäure}\ Bz\,O_3\\2\ \text{,, Chlorbenzoyl}\ 2\,Bz\,Chl_3\end{matrix}\right\} = 3\,(C_{14}H_5,\,Chl\,O_2.)$

und die

Chlorschwefelacetylsäure aus: $= C_4\,H_3,\,O\,S\,Chl = Ac\left\{\begin{matrix}O\\S\\Chl\end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix}1\ \text{At. Essigsäure}\ Ac\,O_3\\1\ \text{,, Schwefelacetyl}\ Ac\,S_3\\1\ \text{,, Chloracetyl}\ Ac\,Chl_3\end{matrix}\right\}\ 3\,(C_4\,H_3,\,O\,S\,Chl.)$

bestehend u. s. w.

Diese Betrachtungsweise, gegen welche theoretisch nichts eingewendet werden kann, hat den grossen Nachtheil, dass sie eine Menge hypothetischer Stoffe voraussetzt. Bis jetzt sind noch keine Verbindungen $= Bz\,Chl_3$, $Ac\,Chl_3$, $Ac\,S_3$ etc. dargestellt worden. *Rose* (Pogg. Annal. 52. 57) glaubt zwar, dass die Ansicht, nach welcher Chlor, Schwefel, Sauerstoff etc. gemeinschaftlich, sich wechselseitig vertretend, mit dem zusammengesetzten Radical sich verbinden, aus folgenden Gründen verworfen werden müsse. Nach der Formel $S\left\{\begin{matrix}O_2\\Chl\end{matrix}\right.$ ist die Chlorschwefelsäure von *Regnault* wasserfreie Schwefelsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor vertreten ist. 1 At. Schwefelsäure sättigt 1 At. Ammoniak, die Verbindung $S\left\{\begin{matrix}O_2\\Chl\end{matrix}\right.$ hingegen 2 Atom Ammoniak, also noch einmal so viel als die wasserfreie Schwefelsäure. Die von *Rose* entdeckte Chlorschwefelsäure sollte nach der Substitutionstheorie 2 At. Ammoniak sättigen; sie sättigt aber 3 Atome. Hieraus

glaubt nun *Rose* folgern zu können, dass überhaupt alle Chlorverbindungen, welche zugleich noch Sauerstoff enthalten, Verbindungen sind von Sauerstoffsäuren mit Chloriden; denn wäre diess nicht der Fall, sondern hätte eine einfache Vertretung statt gefunden, so könnte die Sättigungscapacität nicht vergrössert werden. Nach *Regnault* aber bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf seine Chlorschwefelsäure Chlorammonium und Sulfamid

$$S, O_2\ Chl + NH_3 = NH_4, Chl + NH_2, S\ O_2.$$

Wird aber Ammoniakgas mit der von *Rose* entdeckten Verbindung zusammengebracht, so entsteht nach *Regnault* ein Gemenge von NH_3, $S\ O_2 + NH_2$, $S\ O_2 + NH_4$, Chl.

Chlorbenzoyl nimmt 2 At. Ammoniak, die Chlorspiroylsäure 1 At. Ammoniak auf; im ersten Fall entsteht Chlorammonium und Benzamid:

$$Bz, O_2\ Chl + 2\ NH_3 = NH_4, Chl + NH_2, Bz\ O_2,$$

im letztern Falle entsteht eine wirkliche Verbindung; hieraus geht hervor, dass die Sättigungscapacität nichts entscheidet. Allerdings ist es *Regnault* noch nicht gelungen, das Sulfamid vom Chlorammonium zu trennen; diess ist jedoch kein Beweis gegen die Bildung desselben. Nach *Rose* (l. c. 59) reicht das Ammoniak in seiner Verbindung mit Chlorschwefel gerade hin, um das Chlor in Chlorammonium zu verwandeln, wenn die Bestandtheile von 1 At. Wasser hinzugerechnet werden. Die Verbindung $S\ Chl_3 + 2\ S\ O_3$ sollte demnach 5 At. Ammoniak aufnehmen, sie nimmt aber 6 Atome auf. Ebenso sollte die von *Rose* entdeckte Verbindung 8 At. Ammoniak aufnehmen, während sie 9 Atom aufnimmt; denn die Verbindung, auf welche sich *Rose* bezieht, besteht aus $S\ Chl + NH_3$; wäre seine Folgerung richtig (l. c. S. 68, wonach $S\ Chl_3$ 4 At. Ammoniak aufnehmen müsse, um 1 At. schwefelsaures Ammoniak und 3 At. Chlorammonium zu bilden), so müsste diese Verbindung wenigstens $1/2$ At. Ammoniak mehr enthalten, und bei Wasserzersetzung müsste $1/2$ Atom unterschwefligsaures Ammoniak und 1 At. Chlorammonium gebildet werden. Auch müsste streng genommen das Benzamid nach *Berzelius* Formel des Chlorbenzoyls aus 2 ($C_{14}\ H_5\ O_3$, NH_3) + $C_{14}\ H_5$, N bestehen.

§. 32. Aus der mitgetheilten Uebersicht der Verbindungen erster Ordnung geht hervor, dass ein und dasselbe Radical sich mit verschiedenen Elementarstoffen verbindet, und im Allgemeinen kann angenommen werden: wenn ein Radical verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff bilden kann, so besitzt es auch die Fähigkeit, entsprechende Verbindungen mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom etc. hervorzubringen, obgleich diese Verbindungen bei vielen Radicalen nicht erhalten werden konnten.

Werden die organischen Verbindungen nach *den Radicalen* geordnet, so ergeben sich demnach äquivalente Reihen. Z. B.

Ox = Oxatyl; Cy = Cyan; Ac = Acetyl; Ae = Aethyl.
Me = Methyl; Bz = Benzoyl; Cu = Cuminyl; Kd = Kakodyl.

Ox O, Chl,	Cy O, H, S, Chl, Br, Jd, M.
„ O_2, Chl_2,	Ae O, S, Se, Chl, Br, Jd, . .
„ O_3, Chl_3,	Me O, S, Se, Chl, Br, Jd;
Ac O, Chl, Br,	Cu O_3, $\left\{\begin{matrix}O_2\\ Chl\end{matrix}\right.$, $\left\{\begin{matrix}O_2\\ Br\end{matrix}\right.$
„ O_2, Chl_2, Br_2, $\left\{\begin{matrix}O\\ S\end{matrix}\right.$	
„ O_3 Chl_3, Br_3 $\left\{\begin{matrix}O\\ S\\ Chl\end{matrix}\right.$ . . .	Kd O, S, Chl, Br, Jd . .

u. s. w.

II. *Verbindungen zweiter Ordnung.*

§. 33. *Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale zweiter Ordnung werden gebildet:*

Durch Vereinigung der organischen Verbindungen erster Ordnung:

a. *mit unorganischen Verbindungen erster Ordnung;*
b. *mit organischen Verbindungen erster Ordnung.*

§. 34. *Die chemischen Eigenschaften* der Verbindungen zweiter Ordnung werden bestimmt durch die chemischen Charaktere der Verbindungen erster Ordnung und durch die Zahl der mit einander in Verbindung gegangenen zusammengesetzten Atome. Sie sind entweder sauer, basisch oder indifferent.

Wie die Verbindungen erster Ordnung, zerfallen, je nach den Stoffen, welche mit den zusammengesetzten Radicalen verbunden sind, die zweiter Ordnung in:

a. *Sauerstoffverbindungen,*
b. *Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen,*
c. *Stickstoffverbindungen,*
d. *Cyanverbindungen.*

Auch sind einige Verbindungen bekannt, welche aus *Sauerstoff-* und *Schwefelverbindungen* bestehen.

Die Sauerstoffverbindungen zerfallen ferner wieder:

a. *in Verbindungen erster Ordnung mit Wasser oder in Hydrate;*
b. *in Verbindungen organischer Basen mit unorganischen und organischen Säuren;*
c. *in Verbindungen unorganischer Basen mit organischen Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen.*
d. *in Verbindungen unorganischer Wasserstoffbasen mit organi-*

schen Sauerstoffsäuren und sauren Radicalen. Haben die Verbindungen noch basische Eigenschaften, und verbinden sie sich ohne eine Zersetzung zu erleiden, als Ganzes mit den Säuren, so werden sie gepaarte Basen genannt;

e. *in Verbindungen organischer und unorganischer Säuren mit organischen Verbindungen zu gepaarten Säuren;*

f. *in Verbindungen erster Ordnung mit zusammengesetzten Radicalen.*

§. 35. Die organischen Säuren, Basen und viele indifferente Verbindungen bilden, wie die unorganischen, mit Wasser bestimmte chemische Verbindungen, *Hydrate*, und die meisten Säuren und viele Basen sind nur als Hydrate bekannt.

Die Bestimmung der Atomgewichte der organischen Säuren und Basen geschieht nach denselben Grundsätzen, nach welchen die Atomgewichte der entsprechenden unorganischen Verbindungen bestimmt werden (vergl. organische Analyse). In den meisten Fällen bestehen die Hydrate aus gleichen Atomen Wasser und organischer Verbindung, welches Wasser in den neutralen Salzen durch 1 At. Basis oder Säure ersetzt ist.

Zu den Hydraten der Säuren, Basen und indifferenten Verbindungen gehören z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$HO, (C_2) O_3$	$HO, Ox\ O_2$	Kleesäurehydrat
$HO, \left.\begin{matrix} N \\ C_2 \end{matrix}\right\} O$	$HO, Cy\ O$	Cyansäurehydrat
$HO, (C_4\ H_2)\ O_5$	$HO, Ta\ O_5$	Weinsäurehydrat
$(C_4\ H_5)\ O, HO$	$Ae\ O, HO$	Weingeist
$(C_4\ H_3)\ O, HO$	$Ac\ O, HO$	Aldehyd
$HO, (C_4\ H_3)\ O_3$	$HO, Ac\ O_3$	Essigsäurehydrat
$(C_2\ H_3)\ O, HO$	$Me\ O, HO$	Holzgeist
$(C_2\ H)\ O, HO$	$Fo\ O, HO$	Formyloxydhydrat (?)
$HO, (C_2\ H)\ O_3$	HO, FO_3	Ameisensäurehydrat
$(C_{20}\ H_{11})\ O, HO$	$Cu\ O, HO$	Cuminyloxydhydrat
$HO, (C_{20}\ H_{11})\ O_3$	$HO, Cu\ O_3$	Cuminsäurehydrat
$(C_{10}\ H_{11})\ O, HO$	$Am\ O, HO$	Amyloxydhydrat
$(C_{10}\ H_9)\ O, HO$	$Va\ O, HO$	Valeryloxydhydrat
$HO, (C_{10}\ H_9)\ O_3$	$HO, Va\ O_3$	Valeriansäurehydrat
$HO, (C_{14}\ H_5)\ O_3$	$HO, Sp\ O_3$	Spiroyligsäurehydrat
$HO, (C_{14}\ H_5)\ O_5$	$HO, Sp\ O_5$	Spiroylsäurehydrat
$\left.\begin{matrix} Ar \\ O_6 \end{matrix}\right\} H_6)\ O, HO$	$Kd\ O, HO$	Kakodyloxydhydrat
$\left.\begin{matrix} N \\ C_{16} \end{matrix}\right\} H_5)\ O, HO$	$Id\ O, HO$	reducirter Indigo

u. s. w.

§. 36. *Verbindungen organischer Basen mit unorganischen und organischen Sauerstoffsäuren.* Sowohl die Hydrate als die hieher gehörigen Salze finden sich in der Natur und können künstlich erhalten werden. Zu den in der Natur vorkommenden Verbindungen gehören z. B. die des Glycyloxyds mit den sogenannten fetten Säuren oder die Fette. Das spiroylsaure Methyloxyd kommt in der Natur vor und kann künstlich dargestellt werden. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4\ H_5)$ O, SO_3	Cu O, SO_3	schwefelsaures Aethyloxyd
„ „ NO_3	„ NO_3	salpetrigsaures „
„ „ NO_5	„ NO_5	salpetersaures „
„ „ $(C_4\ H_3)\ O_3$	„ Ac O_3	essigsaures „
„ „ $(C_{34}\ H_{33})\ O_3$	„ Mg O_3	margarylsaures „
„ „ $(C_{20}\ H_{11})\ O_3$	„ Cu O_3	cuminsaures „
„ „ $(C_{10}\ H_9)\ O_3$	„ Va O_3	valerinsaures „
„ „ $(C_4\ H_2)\ O_5$	„ Tr O_5	weinsaures „
„ „ $(C_2\ H)\ O_3$	„ Fo O_3	ameisensaures „
„ „ $(C_2)\ O_3$	„ Ox O_3	kleesaures „
$(C_{10}\ H_{11})$ O, SO_3	Am O, SO_3	schwefelsaures Amyloxyd
„ „ $(C_4\ H_3)\ O_3$	„ Ac O_3	essigsaures „
$(C_3\ H_2)$ O, $(C_{34}\ H_{33})\ O_3$	Gl O, Mg O_3	margarylsaures Glycyloxyd (Margarin)
„ „ $(C_{34}\ H_{33})_2\ O_5$	„ $Mg_2\ O_5$	stearinsaures Glycyloxyd (Stearin)
„ „ $(C_{44}\ H_{39})\ O_4$	„ Ol O_4	oleinsaures „ (Oleïn)
$(C_2\ H_3)$ O, SO_3	Me O, SO_3	schwefelsaures Methyloxyd
„ „ NO_5	„ NO_5	salpetersaures „
„ „ $(C_4\ H_3)\ O_3$	„ Ac O_3	essigsaures „
„ „ $(C_{34}\ H_{33})\ O_3$	„ Mg O_3	margarinsaures „
„ „ $(C_{20}\ H_{11})\ O_3$	„ Cu O_3	cuminsaures „
„ „ $(C_{10}\ H_9)\ O_3$	„ Va O_3	baldriansaures „
„ „ $(C_{14}\ H_5)\ O_3$	„ Sp O_3	spiroyligsaures „
„ „ $(C_{14}\ H_5)\ O_5$	„ Sp O_5	spiroylsaures „

u. s. w.

§. 37. *Verbindungen unorganischer Sauerstoffbasen mit organischen Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen.* Diese Verbindungen werden grösstentheils künstlich erhalten theils durch direkte Vereinigung, theils durch Zersetzung der Hydraten mittelst eines alkalischen Metalls. So entsteht z. B. eine Verbindung von Aethyloxyd mit Kali, wenn Aethyloxydhydrat oder Weingeist mit Kalium zusammengebracht wird. Aus Ae O, HO + K entsteht Ae O, KO + H.

Formel.	Zeichen.	Namen.
KO, $(C_4 H_3) O_3$	KO, Ac O_3	essigsaures Kali
„ $(C_2 H) O_3$	„ Fo O_3	ameisensaures Kali
„ $(C_{10} H_9) O_3$	„ Va O_3	baldriansaures „
„ $(C_{10} H_{11}) O_3$	„ Cu O_3	cuminsaures „
„ $(C_{14} H_5) O_3$	„ Bz O_3	benzoesaures „
„ $(C_{14} H_5) O_3$	„ Sp O_3	spiroyligsaures „
„ $(C_{14} H_5) O_5$	„ Sp O_5	spiroylsaures „
„ $(C_{14} H_5) \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ Chl \end{matrix} \right.$	„ Sp $\left\{ \begin{matrix} O_4 \\ Chl \end{matrix} \right.$	chlorspiroylsaures Kali
„ $(C_4 H_5) O$	„ Cu O	Aethyloxydkali
„ $(C_2 H_3) O$	„ Me O	Methyloxydkali
„ $(C_{10} H_{11}) O$	„ Am O	Amyloxydkali
„ $(C_4 H_3) O$	„ Ac O	Acetyloxydkali

u. s. w.

Die eigenthümlichen Verhältnisse, welche die Phosphorsäure, als gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure darbietet, können, wie *Graham* gezeigt hat, durch die Annahme erklärt werden, dass die gewöhnliche Säure 3 Atom basisches Wasser enthält, welches ganz oder theilweise durch fixe Basen vertreten werden kann. Die gewöhnliche Phosphorsäure besitzt dann eine grosse Neigung, basische Salze zu bilden. Demnach ist BO = Basis

Ph O_5 + BO = einfachsaures Salz
„ + 2 BO = halbsaures Salz
„ + 3 BO = drittelsaures Salz.

Die halbsauren Salze können dann ferner zusammengesetzt sein aus:

Ph O_5 + BO + HO
„ + 2 BO,

und die drittelsauren Salze können bestehen aus:

Ph O_5 + BO + 2 HO
„ + 2 BO + HO
„ + 3 BO.

Wird die Verbindung Ph O_5 + 2 BO + HO geglüht, so entweicht 1 At. Wasser, und es bildet sich das halbsaure Salz, und wird die Verbindung Ph O_5 + BO + 2 HO geglüht, so entweichen 2 At. Wasser, und es entsteht das einfachsaure Salz. Werden die Verbindungen Ph O_5 + BO + 2 HO und Ph O_5 + 2 BO + HO mit überschüssiger Basis geglüht, so entsteht wieder drittelsaures Salz Ph O_5 + 3 BO. Werden die Verbindungen Ph O_5 + HO und Ph O_5 + 2 HO in Wasser gelöst, so gehen sie erst nach längerer Zeit in Ph O_5 + 3 HO über. Beim Glühen verwandelt sich Ph O_5 + 3 HO zuerst in Ph O_5 + 2 HO und zuletzt in Ph O_5 + HO. Da nun Ph O_5 + HO 1 Atom Basis,

$Ph\,O_5 + 2\,HO$ 2 At. Basis und $Ph\,O_5 + 3\,HO$ 3 At. Basis sättigt, so kann die

gewöhnliche Phosphorsäure $= Ph\,O_5 + 3\,HO$ eine dreibasische,
Pyrophosphorsäure $= Ph\,O_5 + 2\,HO$ eine zweibasische,
Metophosphorsäure $= Ph\,O_5 + HO$ eine einbasische

Säure genannt werden.

Die Verbindungen der Phosphorsäure können jedoch auch auf andere Weise betrachtet werden. Die drittelsauren Salze können zusammengesetzt sein aus:

$$(2\,Ph\,O_5 + 6\,HO) + (Ph\,O_5 + 3\,BO) = 3\,(Ph\,O_5 + BO + 2\,HO,) \text{ und}$$
$$(Ph\,O_5 + 3\,HO) + (2\,Ph\,O_5 + 6\,BO) = 3\,(Ph\,O_5 + 2\,BO + HO,)$$

sie sind dann Doppelverbindungen von basisch-phosphorsauren Salzen mit Phosphorsäurehydrat.

Die halbsauren Salze lassen sich betrachten, als bestehend aus:

$$(Ph\,O_5 + 2\,HO) + (Ph\,O_5 + 2\,BO) = 2\,(Ph\,O_5 + BO + HO)$$

oder als Verbindungen von halbsauren Salzen mit halbsaurem Wasser.

Werden hingegen die drittelsauren Salze bezeichnet mit:

$Ph\,O_5 + 3\,BO$ und entsprechend
$Ph\,O_5 + 3\,HO =$ gewöhnliche Phosphorsäure,

so können die halbsauren Salze bezeichnet werden mit:

$1\frac{1}{2}\,Ph\,O_5 + 3\,BO$ und
$1\frac{1}{2}\,Ph\,O_5 + 3\,HO =$ Pyrophosphorsäure,

und dann ist die Formel für die einfach sauren Salze:

$3\,Ph\,O_5 + 3\,BO$ und
$3\,Ph\,O_5 + 3\,HO =$ Metaphosphorsäure.

Das Verhalten mehrerer Salze, bestehend aus organischen Säuren mit unorganischen Basen, in einer höhern Temparatur ein oder mehrere Atome Wasser zu verlieren, haben *Liebig* bestimmt, ähnliche Verhältnisse, wie bei der Phosphorsäure, auch bei mehreren organischen Säuren anzunehmen, und dieselben überhaupt in *einbasische, zweibasische* und *mehrbasische* einzutheilen. Die erstern sättigen 1 At., die zweiten 2 Atome, und die mehrbasischen 3 und mehr Atome Basen. Die Weinsäure entspricht nach der gewöhnlichen Ansicht der Formel $(C_4\,H_2)\,O_5 + HO = Tr\,O,\,HO$. Diese Säure gibt mit den alkalischen Basen neutrale und saure Salze, entsprechend den Formeln:

$$Tr\,O_5 + KO \text{ und } 2\,Tr\,O_5 + KO + HO = KO,\ Tr\,O_5 + HO,\ Tr\,O_5.$$

Durch Sättigung der sauren Salze mit andern Basen werden Doppelsalze gebildet, indem die Basis das Atom Wasser aus derselben ausscheidet. Ein solches Doppelsalz ist z. B. der Brechweinstein. Seine Formel ist:

$$KO,\ (C_4\,H_2)\,O_5 + Sb_2\,O_3,\ (C_4\,H_2)\,O_5.$$

Wird dieses Doppelsalz auf 210° erhitzt, so entweichen 2 Atom Wasser, und das Salz, welches zurückbleibt, entspricht der Formel:

$$KO,\ (C_4\,H)\,O_4 + Sb_2\,O_3\,(C_4\,H)\,O_4.$$

Wird jedoch das erhitzte Salz wieder in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der Lösung wieder gewöhnlicher Brechweinstein. Es frägt sich nun, hat sich dieses Wasser erst aus den Bestandtheilen der Säure gebildet, oder war es schon ursprünglich vorhanden.

Wird die Weinsäure für sich vorsichtig bis auf 180° erhitzt, so verliert sie zuerst ein halbes und zuletzt 1 At. Wasser; die Säure, welche zurückbleibt, entspricht der Formel $(C_4\ H_2)\ O_5 = (C_4\ H)\ O_4 + HO$; sie ist also entweder wasserfreie Weinsäure, und hat beim Erhitzen das Hydratwasser verloren, oder das Wasser hat sich ebenfalls aus den Bestandtheilen der Säure gebildet. Wird die geschmolzene Säure wieder in Wasser gelöst, so geht sie nach einiger Zeit wieder in gewöhnliche Weinsäure über.

Liebig nimmt nun an, die Weinsäure sei eine zweibasiche Säure, welche im krystallisirten Zustande 2 Atom Wasser enthalte, welches Wasser ganz oder theilweise durch Basen vertreten werden kann, z. B.

$C_8\ H_4\ O_{10}$ = wasserfreie Säure

$C_8\ H_4\ O_{10} + 2\ HO$ = krystallisirte Säure

$C_8\ H_4\ O_{10} + \left\{\begin{matrix} HO \\ KO \end{matrix}\right.$ = saures weinsaures Kali

$C_8\ H_4\ O_{10} + 2\ KO$ = einfach weinsaures Kali

$C_8\ H_4\ O_{10} + \left\{\begin{matrix} NaO \\ KO \end{matrix}\right.$ = weinsaures Natronkali

$C_8\ H_4\ O_{10} + \left\{\begin{matrix} KO \\ NH_4, O \end{matrix}\right.$ = weinsaures Ammoniakkali

$C_8\ H_4\ O_{10} + 2\ AgO$ = einfach weinsaures Silberoxyd.

Die Veränderungen, welche die Weinsäure erleidet, wenn sie einer höhern Temparatur ausgesetzt wird, kommt nach *Liebig* ganz überein mit der Umwandlung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure. Wird das Radical der Weinsäure $(C_8\ H_4)$ mit Tr bezeichnet, so ist, verglichen mit der Phosphorsäure

$$Tr\ O_{10} + 2\ HO = Ph\ O_5 + 3\ HO$$
$$1\tfrac{1}{2}\ Tr\ O_{10} + 2\ HO = 1\tfrac{1}{2}\ Ph\ O_5 + 3\ HO$$
$$2\ Tr\ O_{10} + 2\ HO = 3\ Ph\ O_5 + 3\ HO.$$

In dem auf 210° erhitzten Brechweinstein ist nach *Liebig* keine Weinsäure mehr enthalten, indem er annimmt, dass bei dieser Temparatur das Antimonoxyd Sauerstoff an den Wasserstoff der Weinsäure abgibt, und sich in der Verbindung metallisches Antimon vorfindet. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird durch Zersetzung desselben wieder Weinsäure und Antimonoxyd gebildet.

Dumas und *Piria* nehmen an, dass die eigentliche Formel der Weinsäure $C_8\ H_2\ O_8$ sei. Demnach wäre

$C_8\ H_2\ O_8 + 4\ HO$ = krystallisirte Säure,

$C_8\ H_2\ O_8 + 2\ HO$ = wasserfreie Säure,

$C_8\ H_2\ O_8 + \left\{\begin{matrix} 2\ KO \\ 2\ HO \end{matrix}\right.$ = einfach weinsaures Kali,

$$C_8 H_2 O_8 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ 3\ HO \end{matrix} \right. = \text{saures weinsaures Kali},$$

$$C_8 H_2 O_8 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ Sb_2 O_3 \\ 2\ HO \end{matrix} \right. = \text{Brechweinstein},$$

$$C_8 H_2 O_8 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ Sb_2 O_3 \end{matrix} \right. = \text{Brechweinstein, bis auf } 210^0 \text{ erhitzt.}$$

Die *Citronensäure* verbindet sich in 2 Verhältnissen mit Wasser; nach der gewöhnlichen Ansicht werden die Verbindungen auf folgende Weise ausgedrückt:

$$C_6 H_3 O_6 + HO = \text{erstes Hydrat},$$
$$C_6 H_3 O_6 + HO + aq. = \text{zweites Hydrat.}$$

In höherer Temperatur verlieren einige citronensaure Salze mehr Wasser, als dem angenommenen Hydratwasser entspricht, so dass in denselben eine Verbindung $C_{12} H_5 O_{11}$ angenommen werden kann. Nach *Liebig* ist nun die Citronensäure eine dreibasische Säure, und er gibt für die Verbindungen mit Wasser folgende Formeln:

$$C_{12} H_5 O_{11} = \text{wasserfreie Säure},$$
$$C_{12} H_5 O_{11} + 3\ HO = \text{erstes Hydrat},$$
$$C_{12} H_5 O_{11} + 3\ HO + 2\ aq. = \text{zweites Hydrat.}$$

Nach *Liebig* ist also von der Formel $C_6 H_3 O_6 = C_{12} H_6 O_{12}$ ein Atom Wasser HO abzurechnen, welches als basisches Wasser darin enthalten. Die citronensauren Salze haben dann folgende Zusammensetzung:

Bleisalze	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Pl\ O$	$+ 2\ aq.$		
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$\left\{ \begin{matrix} 2\ Pl\ O \\ HO \end{matrix} \right.$	$+ 2\ aq.$		
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Pl\ O$	$+ Pl\ O + aq.$		
Barytsalze	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ba\ O$	$+ 7\ aq.$		
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ba\ O$	$+ aq.$	bei 100^0	getrocknet
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ba\ O$		bei 190^0	„
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ba\ O$	$+ 8\ aq.$		
Kalksalze	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ca\ O$	$+ 4\ aq.$		
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ca\ O$	$+ aq.$	bei 100^0	„
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ca\ O$	$+ \left\{ \begin{matrix} aq. \\ Ca\ O \end{matrix} \right.$		
Natronsalze	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Na\ O$	$+ 4\ aq.$		
	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Na\ O$		bei 100^0	„
Silbersalz	$C_{12} H_5 O_{11} +$	$3\ Ag\ O$			

Die *Mekonsäure* entspricht nach *Liebig* nicht der Formel $C_7 H_2 O_7$; sie ist nach ihm eine *dreibasische* Säure = $C_{14} H O_{11} + 3\ HO$ und enthält im sogenannten wasserfreien Zustande noch 3 Atome basisches Wasser, welche von den Bestandtheilen der Mekonsäure abgezogen werden müssen, und welche durch andere Basen ganz oder theilweise ersetzt werden können. Demnach ist:

$$C_{14}\ H\ O_{11} + 3\ H\ O = \text{wasserfreie Säure,}$$
$$C_{14}\ H\ O_{11} + 3\ Ag\ O = \text{Silbersalz,}$$
$$C_{14}\ H\ O_{11} + \left\{\begin{matrix} 2\ Ag\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{Silbersalz,}$$
$$C_{14}\ H\ O_{11} + \left\{\begin{matrix} K\ O \\ 2\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{saures mekonsaures Kali,}$$
$$C_{14}\ H\ O_{11} + \left\{\begin{matrix} 2\ K\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{einfach mekonsaures Kali,}$$
$$C_{14}\ H\ O_{11} + \left\{\begin{matrix} 2\ Pl\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{Bleisalz.}$$

Die *Komensäure* ist eine *zweibasische* Säure. Von der Formel $C_{12}\ H_4\ O_{10}$ sind 2 HO abzuziehen, welche als basisches Wasser vorhanden sind. Die Constitution der Komensäure und ihre Salze ist folgende:

$$C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ H\ O = \text{krystallisirte Säure,}$$
$$C_{12}\ H_2\ O_8 + \left\{\begin{matrix} K\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{saures komensaures Kali,}$$
$$C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ K\ O = \text{einfach komensaures Kali,}$$
$$C_{12}\ H_2\ O_8 + \left\{\begin{matrix} Ag\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = \text{saures komensaures Silberoxyd,}$$
$$C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ Ag\ O = \text{einfach komensaures Silberoxyd.}$$

Die *Cyansäure* ist eine *einbasische* Säure:

$$Cy\ O + HO = \text{Cyansäurehydrat,}$$
$$Cy\ O + BO = \text{cyansaure Salze.}$$

Die *Knallsäure* ist eine *zweibasische* Säure: $= 2\ Cy_2\ O_2 + 2\ HO$. Die beiden Atome Wasser können vertreten werden durch 2 Atome derselben Basis und durch 2 At. verschiedener Basen. Die Constitution dieser Verbindungen ist folgende:

$$Cy_2\ O_2 + 2\ Ag O = \text{knallsaures Silberoxyd,}$$
$$Cy_2\ O_2 + \left\{\begin{matrix} Ag O \\ K O \end{matrix}\right. = \text{knallsaures Silberoxydkali,}$$
$$Cy_2\ O_2 + \left\{\begin{matrix} Cu O \\ K O \end{matrix}\right. = \text{knallsaures Kupferoxydkali.}$$

Die *Cyanursäure* ist nach *Liebig* eine *dreibasische* Säure $= Cy_3\ O_3 + 3\ HO$. Die Salzreihe, die sie bilden kann, ist:

$$Cy_3\ O_3 + 3\ B\ O = Cy_3\ O_3 + 3\ Ag\ O$$
$$Cy_3\ O_3 + \left\{\begin{matrix} 2\ B\ O \\ H\ O \end{matrix}\right. = Cy_3\ O_3 + \left\{\begin{matrix} 2\ K\ O \\ H\ O \end{matrix}\right.$$
$$Cy_3\ O_3 + \left\{\begin{matrix} B\ O \\ 2\ H\ O \end{matrix}\right. = Cy_3\ O_3 + \left\{\begin{matrix} K\ O \\ 2\ H\ O \end{matrix}\right.$$

Cyanursäure, Knallsäure und Cyansäure stehen also nach *Liebig* in demselben Verhältniss zu einander, wie Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure; übrigens beziehen sich, wie sich von selbst versteht, diese Vergleichungen nur auf die Sättigungsverhältnisse, und nicht auf die innere Constitution.

Im Allgemeinen kann jede Säure, welche nach der gewöhnlichen Ansicht saure Salze bildet, für eine zwei- und mehrbasische gehalten werden.

Der Unterschied zwischen der frühern Ansicht, welche in vorliegendem Werke beibehalten wurde, und der von *Liebig*, besteht demnach darin, dass *Liebig* in den mehrbasischen Säuren gebundenes, basisches Wasser annimmt, was nur durch andere Basen, und meistens nur unter Mitwirkung einer höhern Temparatur, ausgeschieden werden kann, während nach der ältern Ansicht angenommen wird, dass das abgeschiedene Wasser nicht als solches vorhanden, sondern erst durch die Einwirkung der Basen und der Wärme aus den Bestandtheilen der Säure *gebildet* wurde, und dass, wenn die Säure, aus ihren Verbindungen abgeschieden, ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder erlangt, sie durch Wasserzersetzung in die frühere Säure übergeht.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher in sehr vielen Fällen Wasser aus den Bestandtheilen eines organischen Oxydes gebildet, und umgekehrt in seine Bestandtheile zerlegt wird, welche dann im Verhältniss, wie im Wasser, von dem organischen Körper aufgenommen werden, ist es in vielen Fällen höchst schwierig zu entscheiden, ob bei Wasserausscheidung aus organischen Verbindungen dieses Wasser schon vorhanden oder erst gebildet wurde, besonders wenn durch Aufnahme von Wasser der ursprüngliche Körper wieder gebildet wird. Nach *Mitscherlich* entspricht das Hydrat der Essigsäure der Formel $C_4\ H_4 + O_4$. Bei der Verbindung mit den Basen, nimmt *Mitscherlich* an, bildet sich an der Stelle, an welcher sich 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff berühren, Wasser, welches sich ausscheidet, und diese Stelle wird nun von der Basis eingenommen. Wird die Säure von der Basis getrennt, so nimmt sie wieder ein Atom Wasser auf, welches sich entweder wieder so in die Verbindung einschiebt, dass in der Säure $C_4\ H_4$ neben 4 At. Sauerstoff liegt, oder sich als Basis verhält, so dass es sich in die Atomgruppe, welche durch das Austreten von 1 Atom Wasser gebildet worden ist, wie andere Basen anlegt.

Berzelius hat durch Versuche dargethan, dass z. B. in dem dreibasischen citronensauren Natron $= C_{12}\ H_5\ O_{11} + 3$ Na O und dem dreibasischen citronensauren Silberoxyd $= C_{12}\ H_5\ O_{11} + + 3$ Ag O sich immer ein Theil der vorhandenen Citronensäure in Akonitsäure, in welche die Citronensäure äusserst leicht zerfallen kann, umgewandelt habe, und dass Silberoxyd eine solche Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temparatur veranlasse. Ebenso hat *Berzelius* nachgewiesen, dass aus dem auf 210⁰ erhitzten Brechweinstein eine Säure $= C_4\ H\ O_4$ dargestellt werden kann. Wird Antimonoxyd in Weinsäure gelöst, und die Lösung mit Weingeist vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher auf 190⁰ erhitzt, aus $Sb_2\ O_3 + C_4\ H\ O_4$ besteht, und diese Verbindung liefert in Berührung mit Wasser wieder Weinsäure (Pogg. Annal. 47. 310—322.

Die Existenz mehrbasischer organischer Säuren kann zwar a priori

nicht in Abrede gestellt werden. Dagegen spricht jedoch, dass Säuren mit 8 und 10 Atomen Sauerstoff wahrscheinlich nicht vorkommen; auch ist es ganz der Willkühr überlassen, in den Säuren 3, 4—6 Atome chemisch gebundenes Wasser anzunehmen, indem durch Multiplication alle möglichen Verhältnisse erhalten werden können.

Dumas und *Piria* haben in neuerer Zeit über die Constitution der Weinsäure folgende Vorstellung: Sie ist keine einfache Sauerstoffsäure, sondern eine Doppelsäure, bestehend aus Kleesäure und Essigsäure, in welcher 1 At. Wasserstoff der Essigsäure durch $C_2 O_2$ oder oxatyliger Säure ersetzt ist. In dieser Verbindung behält sowohl die Kleesäure als die ersetzte Essigsäure ihre Sättigungscapacität bei, und demnach sind die weinsauren Salze streng genommen Doppelsalze mit 2 Säuren. Z. B.

$$HO + C_2 O_3, \left.\begin{matrix} C_4 H_2 O_3 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right\} + HO = \text{wasserfreie Weinsäure,}$$

$$HO + \quad ,, \quad ,, \quad + 3 HO = \text{krystallisirte Weinsäure,}$$

$$KO + \quad ,, \quad ,, \quad + \left\{\begin{matrix} KO \\ 2 HO \end{matrix}\right. = \text{neutrales weinsaures Kali,}$$

$$KO + \quad ,, \quad ,, \quad + HO = \text{saures weinsaures Kali,}$$

$$KO + \quad ,, \quad ,, \quad + Sb_2 O_3 + 2 HO + HO \text{ Brechweinstein.}$$

(Annal. der Pharmaz. 44. 66.)

Wie bekannt hat *H. Davy* zuerst zu zeigen gesucht, dass alle Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können. Zu dieser Ansicht wurde er namentlich geführt durch das Verhalten des chlorsauren Kalis in einer höhern Temparatur; es entweicht Sauerstoffgas, während sich Chlorkalium bildet, ohne dass die Neutralität der Salze verändert wird. Nach *Davy* bildet Chlor mit Sauerstoff ein zusammengesetztes Radical, welches mit 1 At. Wasserstoff eine der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Verbindung gibt. Dieses Atom Wasserstoff ist in den Salzen durch 1 At. Metall ersetzt. Alle Hydrate der Sauerstoffsäuren sind nach dieser Ansicht Wasserstoffverbindungen. Z. B.

Schwefelwasserstoff	$S + H$
Hydrat der schwefligen Säure	$SO_3 + H$
,, ,, Schwefelsäure	$SO_4 + H$
schwefelsaures Kali	$SO_4 + K$
,, Kupferoxyd	$SO_4 + Cu.$

Diese Ansicht von *Davy* hat *Liebig* auch auf die organischen Säuren ausgedehnt, und von dem Grundsatz ausgehend, dass zwei-, drei-, vier- und fünfbasische Säuren existiren, angenommen, dass diese Säuren Verbindungen sind von zwei, drei, vier und fünf Atomen Wasserstoff. Nach dieser Ansicht ist die

Metaphosphorsäure	$Ph O_6 + H$
Pyrophosphorsäure	$Ph O_7 + H_2$
gewöhnliche Phosphorsäure	$Ph O_8 + H_3$
Essigsäure	$C_4 H_3 O_4 + H$

Komensäure	$C_{12}H_2\,O_{10} + H_2$
Weinsäure	$C_8\,H_4\,O_{12} + H_2$
Citronensäure	$C_{12}H_5\,O_{14} + H_3$.

u. s. w., und in den entsprechenden Salzen ist der Wasserstoff ganz oder theilweise durch ein Metall ersetzt. Die Bildung der Salze erfolgt auf die Weise, dass der Sauerstoff des Oxyds den Wasserstoff der Säure in Wasser verwandelt. Wenn die Menge des Wasserstoffs ausserhalb des Radicals sich vermehrt, so nimmt die Sättigungscapacität in gleichem Grade zu; vermindert sich dieselbe, so nimmt sie ab; treten zu den Bestandtheilen des Radicals unbestimmte Quantitäten der nämlichen Elemente, während die Menge des Wasserstoffs ausserhalb des Radicals gleich bleibt, so bleibt die Sättigungscapacität unverändert (*Liebig*). Die Ansicht, dass in einer chemischen Verbindung die chemisch gleichartigen Atome gemeinschaftlich mit dem entgegengesetzten chemischen Körper verbunden sind, hat sehr viel für sich. Für dieselbe spricht namentlich die Thatsache, dass in den einfach sauren Salzen sich genau so viel Atome Säuren vorfinden, als Atome Sauerstoff mit dem Radical der Basis vereinigt sind, während, wie aus §. 8 hervorgeht, die Sättigungscapacität der Säuren durch den Sauerstoff nicht bestimmt wird; SO_2 sättigt genau so viel Basis, als SO_3. Sind die schwefelsauren Salze Verbindungen von $M + SO_4$, und besteht das Hydrat der Schwefelsäure aus $H + SO_4$, so muss bei der Bildung der schwefelsauren Salze das gleiche statt finden, was bei der Bildung der Haloidsalze aus den Wasserstoffsäuren und den Metalloxyden beobachtet wird. Auf jedes Atom Sauerstoff in der Basis muss genau ein Atom Wasserstoff in der Säure kommen. So bilden sich schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd nach folgenden Schemas:

$$\overbrace{\left\{\begin{matrix} Fe & O \\ SO_4 & H \end{matrix}\right\}}^{1\ \text{Eisenoxydul.}}_{\underbrace{\qquad\qquad}_{1\ \text{Schwefelsäurehydrat.}}} \qquad \overbrace{\left\{\begin{matrix} Fe_2 & O_3 \\ 3\ SO_4 & H_3 \end{matrix}\right\}}^{1\ \text{Eisenoxyd.}}_{\underbrace{\qquad\qquad}_{3\ \text{Schwefelsäurehydrat.}}}$$

Es ist also in den neutralen schwefelsauren Salzen jedes Atom Sauerstoff durch SO_4 vertreten.

Die Hydrattheorie vermag keine genügende Erklärung dieser Thatsache zu geben; sie gibt nur das Faktum an, dass auf jedes Atom Sauerstoff in der Basis 1 Atom Säure kommt, und dass dafür 1 Atom Wasser frei wird, welches schon vorhanden in der Säure angenommen wird. Aber mit gleicher Consequenz, und die Thatsachen gleich gut erklärend, lässt sich auch folgende Ansicht ausführen. Das Hydrat der Schwefelsäure besteht nicht aus $SO_3 + HO$ oder aus $SO_4 + H$, sondern aus $SH + O_4$. Verbindet sich nämlich Wasser mit wasserfreier Schwefelsäure, so findet folgende polare Anlegung der Atome statt:

$$\begin{matrix} -\ S \\ +\ H \end{matrix}\left\}\begin{matrix} O_3 + \text{wasserfreie Schwefelsäure,} \\ O\ -\ \text{Wasser.} \end{matrix}\right.$$

Verbindet sich nun mit der Verbindung $SH + O_4$ eine Basis, so tritt der Sauerstoff der Basis an den Wasserstoff und das Metall an die Stelle des Wasserstoffs. Aus $(SH + O_4) + KO$ entsteht $(SK + O_4) + HO$. Enthält die Basis 3 At. Sauerstoff, so sind auch 3 At. Säure nöthig, um den Sauerstoff der Basis zu neutralisiren. So wäre

Schwefelsäurehydrat $\left.\begin{matrix} S \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_3 \\ O \end{matrix} = SH + O_4$

schwefelsaures Kali $\left.\begin{matrix} S \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_3 \\ O \end{matrix} = SK + O_4$

schwefelsaures Eisenoxyd $3 \left.\begin{matrix} S \\ F_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 3\,O_3 \\ O_3 \end{matrix} = \left.\begin{matrix} 3\,S \\ F_2 \end{matrix}\right\} 3\,O_4$

u. s. w.

Werden sämmtliche Hydrate der Sauerstoffsäuren für Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical gehalten, so müssen ebenso viele hypothetische Körper angenommen werden, als Säuren bekannt sind. Die Consequenz verlangt aber auch, bei den Hydraten der Basen anzunehmen, dass die basischen Stoffe gemeinschaftlich mit dem Sauerstoff verbunden sind. Kalihydrat ist demnach $KH + O_2 = \left\{\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right.$ Die Verbindung der Schwefelsäure $SO_4 + H$ mit dem Kali erfolgt dann, indem sich der Wasserstoff der Säure mit 1 At. Sauerstoff der Basis, und das zweite Atom Sauerstoff der Basis sich mit dem Wasserstoff derselben vereinigt. Auch ist es bekannt, dass ein und dieselbe Verbindung gegen eine starke Säure die Rolle einer Basis, und gegen eine starke Basis die Rolle einer Säure übernimmt, so die Alaunerde. Ist nun das Hydrat derselben $Al_2\,O_4 + H$ oder $Al_2\,H + O_4$? Es ist ein Hauptcharakter der Wasserstoffsäuren, welche die Elementarstoffe bilden, dass durch ein stärkeres Radical stets der Wasserstoff von einem schwächern Radical getrennt wird. So zersetzt Jod Schwefelwasserstoff, Brom Jodwasserstoff und Chlor Bromwasserstoff. Die saure Natur der Wasserstoffsäure steht im genauen Verhältniss zur sauren Natur des Radicals. Essigsäure ist jedenfalls eine schwächere Säure als Chlorwasserstoffsäure. Demnach sollte, wenn auf $C_4\,H_3\,O_4 + H$ Chlor einwirkt, $C_4\,H_3\,O_4$ frei werden, oder entsprechend der Einwirkung des Chlors auf Cyanwasserstoffsäure eine Verbindung von $C_4\,H_3\,O_4 + Chl$ gebildet werden. Nach *Liebig* ist

Essigsäure	$C_4\,H_3\,O_4 + H.$
essigsaures Aethyloxyd	$C_4\,H_3\,O_4 + Ae.$

Bei der Einwirkung von Kalium auf essigsaures Aethyloxyd sollte essigsaures Kali entstehen und Aethyl abgeschieden werden. Das Kalium reducirt aber die Essigsäure unter Bildung von acetyliger Säure und einer Verbindung von Kali mit Aethyloxyd. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus kohlensaurem Kali nur CO_2 aus, und nach der Hypothese der Wasserstoffsäure sollte $CO_3 + H$ frei werden. Aus den schwefligsauren Salzen wird ebenfalls nicht $SO_3 + H$, sondern nur SO_2 erhal-

ten. Werden daher beide Ansichten einer ruhigen Prüfung unterworfen, so muss unbedingt der ältern Ansicht der Vorzug eingeräumt werden.

§. 38. *Gepaarte Basen. Zu den Verbindungen unorganischer Wasserstoffbasen mit organischen Säuren* gehören sämmtliche ammoniakalische Salze. Durch Einwirkung von Ammoniak auf einige organische Säuren bilden sich unter gewissen Verhältnissen Imid- und Amidverbindungen, indem 2 oder 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch eine äquivalente Zahl Sauerstoffatome der Säure in Wasser verwandelt werden, und in demselben Momente die reducirte Säure sich mit Imid oder Amid verbindet. So bildet sich z. B. eine Verbindung von oxatyliger Säure mit Amid oder Oxamid, wenn Ammoniak auf wasserfreie Kleesäure einwirkt, $NH_3 + Ox\ O_3 = (NH_2 + Ox\ O_2) + HO$. Wird in eine weingeistige Lösung von Nitrobenzid $C_{12}\ H_5,\ NO_4$ Schwefelwasserstoff geleitet, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, Wasser und *Benzidin*, eine basische Verbindung, welche im Steinkohlentheer vorkommt, und auch durch Einwirkung von Kali auf Indigblau erhalten werden kann $C_{12}\ H_5,\ NO_4 + H_6 = C_{12}\ H_5,\ NH_2 + 4.HO$. Auf gleiche Weise bildet sich Naphtalidin aus Nitronaphtalid, und zu derselben Klasse von Verbindungen gehört auch der Harnstoff und die organischen Basen, welche aus dem Senföl erhalten werden können. An diese künstlich darstellbaren Verbindungen schliessen sich diejenigen an, welche in mehreren Pflanzen sich vorfinden, und welche speciell den Namen: *Organische Basen* oder auch *Alkaloide* erhalten haben. Diese basischen Stoffe sind sämmtlich als Verbindungen von Amid und Ammoniak mit organischen Radicalen oder Oxyden zu betrachten. Obgleich in diesen Verbindungen die physikalischen Eigenschaften des Ammoniaks verschwunden sind, so rühren dennoch die basischen Charaktere dieser Verbindungen von demselben her. Die organischen Basen vereinigen sich ganz nach denselben Verhältnissen mit den Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, wie das Ammoniak. Der mit dem Ammoniak verbundene organische Körper geht in alle Verbindungen ein, welche die Basis bildet, und folgt bei der Trennung wieder dem Ammoniak. Diese Klasse organischer Basen nennt *Berzelius gepaarte Basen*, und den mit dem Amid oder Ammoniak verbundenen Körper den *Paarling*.

Formel.	Zeichen.	Namen.	Bildung, Vorkommen und Bemerkungen.
$NH, (C_2) O_2$	$NH, Ox O_2$	Oximid	sogenannte unauflösliche Cyanursäure.
$NH_2, (C_2) O_2$	$NH_2, Ox O_2$	Oxamid	künstlich, indifferent.
$(NH_2)_2 (C_2) O_2$	$(NH_2)_2 Ox O_2$	Harnstoff	im Harn und künstlich Basis.
$NH_2, (C_{14} H_5) O_2$	$NH_2, Bz O_2$	Benzamid	künstlich, indifferent.
$NH, (C_2 H_2) O$	$NH, Su O$	Succinimid	„ „
$(NH_2)_3, \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}_2$	$(NH_2)_3, Cy_2$	Melamin oder Cyanamid	„ basisch.
$NH_2, C_{12} H_5$	$\overset{+}{Bz}$	Benzidin (Anilin)	„ „
$NH_2, C_{10} H_7$	$\overset{+}{Np}$	Naphtalidin	„ „
$NH_2, C_{10} H_6$	$\overset{+}{Ni}$	Nicotin	im Tabak basisch.
$NH_2, C_{16} H_{14}$	$\overset{+}{Co}$	Coniin	im Conium maculatum.
$NH_2, C_{19} H_8$	$\overset{+}{Cho}$	Chinoleïn	durch Zersetzung von Chinin.
$NH_2, C_4 H$ (?)	$\overset{+}{Si}$	Sinammin	künstlich aus Senföl, basisch.
$(NH_3)_2 C_{14} H_6 O_2$	$\overset{+}{Sp}$	Sinapolin	künstlich aus Senföl, basich.
$NH_3, C_{20} H_9 O$	$\overset{+}{Cinch}$	Cinchonin	
$NH_3, C_{20} H_9 O_2$	$\overset{+}{Ch}$	Chinin	in der Chinarinde.
$NH_3, C_{20} H_9 O_3$	$\overset{+}{Ar}$	Aricin	
$NH_3, C_{35} H_{17} O_5$	$\overset{+}{Cod}$	Codeïn	
$NH_3, C_{35} H_{17} O_6$	$\overset{+}{Mo}$	Morphin	
$NH_3, C_{40} H_{17} O_{12}$	$\overset{+}{Na}$	Narkotin	im Opium.
$NH_3, C_{25} H_{11} O_3$	$\overset{+}{Th}$	Thebaïn	
$NH_3, C_{28} H_{17} O_{12}$	$\overset{+}{Nr}$	Narcein	
$(NH_3)_2, C_{44} H_{17} O_4$	$\overset{+}{St}$	Strychnin	in Strychaceen.
$(NH_3)_2, C_{44} H_{19} O_7$	$\overset{+}{Br}$	Brucin	
$NH_3, C_{17} H_{14} O_2$	$\overset{+}{De}$	Delphinin	in Delphinium Staphis-acrium.
$(NH_3)_2 C_{24} H_7 O$	$\overset{+}{Ha}$	Harmalin	im Saamen von Peganum Harmala.
$NH_3, C_{34} H_{14} O_6$	$\overset{+}{Pi}$	Piperin	im schwarzen Pfeffer.
$NH_3, C_{37} H_{13} O_8$	$\overset{+}{Sa}$	Sanguinarin	in Sanguinaria canadensis.
u. s. w.			

Der Harnstoff unterscheidet sich vom Oxamid dadurch, dass er 1 At. Amid mehr enthält. Im Oxamid sind die sauren Eigenschaften von 1 At. oxatyliger Säure durch die basischen Eigenschaften von 1 At. Amid neutralisirt, der Harnstoff erhält seine basischen Eigenschaften durch das zweite Atom Amid. Der Paarling im Harnstoff ist daher das Oxamid, und seine Formel ist NH_2 (NH_2, Ox O_2). Auf gleiche Weise sind im Melamin die sauren Eigenschaften des Cyans durch die basischen des Amids übersättigt; der Paarling ist daher Cyanamid und die Formel des Melamins NH_2 (2 NH_2, Cy). Sinapolin, Strychnin, Brucin und Harmalin verhalten sich zu Cinchonin, Chinin etc., wie der Harnstoff zum Oxamid. Cinchonin enthält 1 A. Ammoniak, das Strychnin 2 Atom; das eine Atom Ammoniak ist aber durch das organische Oxyd neutralisirt. Der Paarling im Strychnin ist daher NH_3, C_{44} H_{17} O_3; im Brucin NH_3, C_{44} H_{19} O_7 u. s. w. Wird jedoch angenommen, der Paarling sei ein Stickstoff-haltiger Körper, so kann die Annahme vom Vorhandensein zweier Atome Ammoniak umgangen werden.

Der Harnstoff ist nach *Berzelius* eine gepaarte Ammoniakverbindung $= NH_3 + NC_2\ HO_2$ (man vergl. Harnstoff im speciellen Theil). Ueberhaupt scheint *Berzelius* keine basische Amidverbindungen anzunehmen. Die Bildung des Benzidins aus Nitrobenzid, und durch Erhitzen des spirolsauren Ammoniaks $= NH_3 + C_{12}\ H_5\ O = (NH_2 + C_{12}\ H_5) + HO$ spricht jedoch ganz zu Gunsten von basischen Amidverbindungen.

§. 39. Zu den Verbindungen zweiter Ordnung gehören wahrscheinlich auch die Stickstoff-freien Verbindungen des Pflanzenreichs, wie Stärke, Gummi, Milchzucker, Rohr- und Traubenzucker. Mit der Umwandlung des Oxamids in kleesaures Ammoniaks und mit der Zersetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak kommt die Traubenzuckerbildung aus Stärke und die Zersetzung desselben in Kohlensäure und Weingeist überein. Es lassen sich jedoch verschiedene Formeln für diese Verbindungen aufstellen, welche gleiche Wahrscheinlichkeit haben, und sie können als Verbindungen von Sauerstoff- und Wasserstoffbasen betrachtet werden. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
(C_4 H_5) O_2, (C_2) O_3	(C_4 H_5) O_2, Ox O_3	Stärke Gummi Milchzucker Rohrzucker
(C_4 H_6) O_2, (C_2) O_4	(C_4 H_6) O_2, Ox O_4	Traubenzucker

oder:

Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4 H)$, $(C_2) O_5$	$C_4 H_5$, Ox O_5	Stärke Gummi Milchzucker Rohrzucker
$(C_4 H_6)$, $(C_2) O_6$	$C_4 H_6$, Ox O_6	Traubenzucker

u. s. w.

Nach der Formel $(C_4 H_5) O_2$, Ox O_3 würde die Stärke durch Zersetzung von 1 Atom Wasser in $(C_4 H_6) O_2$ + Ox O_4 = Traubenzucker übergehen, und bei der Gährung des Traubenzuckers würde die Verbindung Ox O_4 in 2 Atom Kohlensäure zerfallen, während gleichzeitig die Verbindung $(C_4 H_6) O_2$ in Weingeist = $\frac{4}{5}$Ae O, HO übergeht. Die Formeln $C_4 H_5$, Ox O_5 und $C_4 H_6$, Ox O_6 setzen Verbindungen von Oxatyl mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff voraus. Bei der Zersetzung des Traubenzuckers zerfällt $C_4 H_6$ in Aethyl und Wasserstoff und beide oxydiren sich, indem Ox O_6 in 2 At. Kohlensäure zerfällt.

§. 40. *Gepaarte Säuren.* Sowohl organische als unorganische Säuren haben die Fähigkeit, sich mit organischen Verbindungen in der Art zu vereinigen, dass die Verbindung die sauren Eigenschaften der Säure behält, dieselbe aber nicht mehr durch die gewöhnliche Reagentien erkannt werden kann. Solche Säuren werden *gepaarte Säuren*, und der mit den Säuren verbundene organische Stoff der *Paarling* genannt. Wie bei den gepaarten Basen geht der organische Stoff in alle Verbindungen der Säure mit ein, ohne abgeschieden zu werden, und bleibt auch nach der Abscheidung aus den Verbindungen mit der Säure vereinigt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in der organischen Natur viele gepaarte Verbindungen dieser Art vorkommen, und dass namentlich Säuren, welche eine grosse Anzahl Sauerstoffatome enthalten, zu dieser Klasse von Verbindungen gehören. Am meisten bekannt sind die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf organische Verbindungen entstehen. Je nach der Säure, welche mit dem Paarling verbunden, zerfallen die gepaarten Säuren in gepaarte Sulfosäuren, gepaarte Nitrosäuren, gepaarte Chlorosäuren, gepaarte Acetosäuren etc. In den meisten Fällen tritt bei der Bildung dieser gepaarten Säuren 1 At. Wasser aus der Verbindung aus. Ist der Paarling eine Sauerstoff-freie Verbindung, so entsteht das Wasser auf Kosten von 1 At. Sauerstoff der Säure, welche 1 At. Wasserstoff der organischen Substanz oxydirt. Enthält die organische

Substanz Sauerstoff, so kann das Wasser aus den Bestandtheilen der organischen Substanz sich gebildet haben. 1 At. Säure kann sich mit einem und mehrern Atomen von dem Paarling verbinden, und ebenso 1 Atom vom Paarling mit 2 Atomen der Säure.

Formeln.	Namen.	Formeln.	Namen.
$(C_{12}\ H_5) \left\{\begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\right., S\ O_3$	Benzidschwefelsäure	$(C_{14}\ H_7)\ O,\ NO_3$	Nitrotolid
$(C_4\ H_4)\ O_2,\ S_2\ O_5$	Aethionsäure	$(C_{14}\ H_7\ O,\ NO_3),\ NO_5$	Nitrotolidsäure
$(C_4\ H_3)\ S,\ 2\ S\ O_3$	Sulfelaylschwefelsäure	$(C_{14}\ H_4)\ O_2,\ NO_5$ oder $(C_{14}\ H_4)\ O_3,\ NO_4$	Nitrobenzoesäure
$C_{20}\ H_8 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\right., S\ O_3$	Naphtalinschwefelsäure	$(C_{18}\ H_6)\ O_2,\ NO_5$ oder $(C_{18}\ H_6)\ O_3,\ NO_4$	Nitrozimmtsäure
$C_4\ H_5 \left\{\begin{matrix} S \\ O \end{matrix}\right., S\ O_3$	Sulfäthylschwefelsäure	$(C_{18}\ H_6)\ O_3,\ NO_5$ oder $(C_{18}\ H_6)\ O_4,\ NO_4$	nitrocoumarylige Säure
$(C_4\ H_5)\ S_2,\ 2\ S\ O_3$	Bisulphäthylschwefelsäure	$(C_{20}\ H_7),\ NO_4$	Nitronaphtalinsäure
$(C_{14}\ H_5)\ O_2,\ S\ O_3$	Benzoylschwefelsäure	$(C_{14}\ H_6)\ O_2,\ Fo\ O_3$	Mandelsäure
$(C_{14}\ H_5) O_3,\ Chl\ O =$	$Sp\ O_3,\ Chl\ O$ Chlorspiroylsäure	$(C_4\ H_5) \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}, Ac\ O_3$	Sulfäthylessigsäure
$C_{12}\ H_3 \left\{\begin{matrix} Chl \\ O \end{matrix}\right., Chl\ O$	Chlorspiroylsäure		
$C_{20}\ H_{11}\ O,\ Chl\ O$	Chlorcuminsäure		
$C_{20}\ H_{11}\ O,\ Br\ O$	Bromcuminsäure		

u. s. w.

§. 41. *Die Schwefelverbindungen zweiter Ordnung zerfallen:*

a. *in Schwefelverbindungen erster Ordnung mit Schwefelwasserstoff*, entsprechend den Hydraten der Sauerstoffverbindungen erster Ordnung;

b. *in Verbindungen organischer Sulfosäuren mit unorganischen und organischen Sulfobasen;*

c. *in Verbindungen organischer Sulfobasen und Sulfosäuren mit unorganischen Sulfobasen.*

§. 42. *Schwefelverbindungen mit Schwefelwasserstoff* werden fast alle künstlich erhalten. Wird eine weingeistige Auflösung von KS, HS mit Chloräthyl = Ae Chl zusammengebracht, so bildet sich Ae S, HS und KChl; auf ähnliche Weise können Verbindungen von Schwefelmethyl und Schwefelelayl mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ S, H S	Cy S, H S	Cyanschwefelwasserstoffsäure
$\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ S_2, H S	Cy S, H S	Ueberschwefelblausäure
$(C_4\ H_5)$ S, H S	Ae S, H S	Schwefeläthylwasserstoffsäure
$(C_2\ H_3)$ S, H S	Me S, H S	Schwefelmethylwasserstoffsäure
$(C_2\ H_2)$ S, H S	El S, H S	Schwefelelaylwasserstoffsäure
$(C_{10}\ H_{11})$ S, H S	Am S, H S	Schwefelamylwasserstoffsäure

u. s. w.

§. 43. An die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit Schwefelverbindungen reihen sich die *der organischen Sulfobasen* mit *organischen* und *unorganischen Sulfosäuren* an. Chloräthyl gibt mit Schwefelcyankalium Schwefelcyanäthyl und Chlorkalium Ae Chl + KS, Cy S = Ae S, Cy S + K Chl, und mit sulfokohlensaurem Schwefelkalium sulfokohlensaures Schwefeläthyl Ae Chl + KS, CS_2 = Ae S, CS_2 + K Chl. Ferner gehören hieher die Verbindungen organischer Sulfosäuren und Sulfobasen mit unorganischen Sulfobasen. Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4\ H_5)$ S, CS_2	Ae S, C S_2	sulfokohlensaures Schwefeläthyl
$(C_4\ H_5)$ S, $\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ S	Ae S, Cy S	sulfocyansaures Schweläthyl
KS, $\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ S	K S, Cy S	sulfocyansaures Kali
KS, $(C_4\ H_5)$ S	KS, Me S	Schwefelmethyl-Schwefelkalium
KS, $(C_4\ H_5)$ S	K S, Ae S	Schwefeläthyl-Schwefelkalium
KS, $(C_2\ H_2)$ S	K S, El S	Schwefelelayl-Schwefelkalium
KS, $(C_{10}\ H_{11})$ S	K S, Am S	Schwefelamyl-Schwefelkalium

u. s. w.

§. 44. Zu den *Cyanverbindungen zweiter Ordnung* gehören vorzüglich die Verbindungen der Cyanmetalle mit einander und mit Cyanwasserstoff. Sie werden alle künstlich dargestellt und bilden eine sehr zahlreiche Klasse.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$2\,K \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2\,K\ Cy + Fe\ Cy$	einfach Cyaneisenkalium
$3\,K \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe_2 \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}_3$	$3\,K\ Cy + Fe_2\ Cy_3$	anderthalb Cyaneisenkalium
$2\,H \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2\,H\ Cy + Ee\ Cy$	Eisencyanwasserstoffsäure
$2\,Mg \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2\,Mg\ Cy + Fe\ Cy$	einfach Cyaneisenmangan
$2\,Cu \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2\,Cu\ Cy + Fe\ Cy$	einfach Cyaneisenkupfer
$2\,Pb \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + Fe \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2\,Pb\ Cy + Fe\ Cy$	einfach Cyaneisenblei
u. s. w.		

Schwefelverbindungen, vereinigt mit *Sauerstoffverbindungen*, sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4\ H_5)\ S,\ S\ O_2$	$Ae\ S,\ S\ O_2$	schwefligsaures Schwefeläthyl
$(C_4\ H_5)\ O,\ C\ S_2$	$Ae\ O,\ 2\ CS_2$	Aethyloxydsulfokohlensäure
u. s. w.		

§. 45. Durch Zusammenstellung organischer Verbindungen zweiter Ordnung nach den zusammengesetzten Radicalen werden äquivalente Reihen, wie bei den Verbindungen erster Ordnung (§. 32), gebildet. Z. B.

Ox = Oxatyl; Cy = Cyan; Ac = Acetyl; Ae = Aethyl;
Me = Methyl; Bz = Benzoyl.

$HO,\ Ox\ O_2$;	$NH,\ Ox\ O_2$;	$NH_2,\ Ox\ O_2$;	$(NH_2)_2,$	$Ox\ O_2$	
$HO,\ Ox\ O_3$;	$KO,\ Ox\ O_3$;	$Na\ O,\ Ox\ O_3$;	$Ba\ O,$	$Ox\ O_3$.	
$HO,\ Cy\ O$;	$KO,\ Cy\ O$;	$Na\ O,\ Cy\ O$;	$Ba\ O,$	$Cy\ O$	
$HS,\ Cy\ S$;	$KS,\ Cy\ S$;	$Na\ S,\ Cy\ S$;	$Ba\ S,$	$Cy\ O$.	
$HO,\ Ac\ O$;	$KO,\ Ac\ O$;	$Na\ O,\ Ac\ O$;	$Ba\ O,$	$Ac\ O$	
$HO,\ Ac\ O_3$;	$KO,\ Ac\ O_3$;	$Na\ O,\ Ac\ O_3$;	$Ba\ O,$	$Ac\ O_3$.	
$Ae\ O,\ HO$;	$Ae\ O,\ SO_3$;	$Ae\ O,\ NO_3$;	$Ae\ O,$	$Ox\ O_3$;	$Ae\ O,\ Ac\ O_3$
$Ae\ S,\ HS$;	$Ae\ S,\ KS$;	$Ae\ S,\ Na\ S$;	$Ae\ S,$	$Hg\ S$	. . .
$Me\ O,\ HO$;	$Me\ O,\ SO_3$;	$Me\ O,\ NO_3$;	$Me\ O,$	$Ox\ O_3$;	$Me\ O,\ Ac\ O_3$
$Me\ S,\ H\ S$;	$Me\ S,\ K\ S$;	$Me\ S,\ Na\ S$;	$Me\ S,$	$Hg\ S$.	
$HO,\ Bz\ O_3$;	$KO,\ Bz\ O_3$;	$Na\ O,\ Bz\ O_3$;	$Ba\ O,$	$Bz\ O_3$.	
u. s. w.					

III. *Verbindungen dritter Ordnung.*

§. 46. *Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale dritter Ordnung* bestehen:

a. *aus den organischen Verbindungen zweiter Ordnung mit unorganischen und organischen Verbindungen erster Ordnung;*
b. *aus den Verbindungen zweiter Ordnung unter einander.*

Die *chemischen Eigenschaften* der Verbindungen dritter Ordnung sind, wie bei den Verbindungen erster und zweiter Ordnung, abhängig von den chemischen Verhältnissen der Bestandtheile und der Anzahl der, mit einander verbundenen, zusammengesetzten Atome.

§. 47. Die Verbindungen dritter Ordnung lassen sich ferner eintheilen in:

a. *Sauerstoffverbindungen*,
b. *Schwefelverbindungen*,
c. *Cyanverbindungeu*,
d. *Stickstoffverbindungen* u. s. w.

Chlor-, *Brom-*, *Jod-* und *Wasserstoffverbindungen* dritter Ordnung sind nicht bekannt.

§. 48. Die *Sauerstoffverbindungen* dritter Ordnung können eingetheilt werden:

a. *in Verbindungen von gepaarten Basen mit unorganischen und organischen Säuren*; hat die Verbindung noch saure Eigenschaften, so ist sie entweder ein *saures Salz* oder *eine gepaarte Säure dritter Ordnung;*
b. *in Verbindungen von gepaarten Säuren mit unorganischen und organischen Basen;*
c. *in saure Verbindungen, bestehend aus neutralen Verbindungen zweiter Ordnung mit den Hydraten der unorganischen und organischen Säuren. Gepaarte Säuren dritter Ordnung;*
d. *in Doppelsalze, Verbindungen von zwei neutralen organischen Verbindungen zweiter Ordnung sowohl mit Sauerstoff- als mit Wasserstoffbasen.*

§. 49. *Die Verbindungen gepaarter Basen mit unorganischen und organischen Säuren* kommen in der Natur vor, und können künstlich erhalten werden. Die gepaarten, in der Natur vorkommenden Basen sind immer mit organischen Säuren gebunden.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$NH_3, C_{20} H_9 O + SO_3$	$\overset{+}{Cinch}, SO_3$	schwefelsaures Cinchonin
„ $C_{20} H_9 O_2 + SO_3$	$\overset{+}{Ch}, SO_3$	schwefelsaures Chinin
„ $C_{20} H_9 O_3 + SO_3$	$\overset{+}{Ar}, SO_3$	schwefelsaures Aricin
„ $(NH_3, C_{44} H_{17} O_4) + SO_3$	$\overset{+}{Str}, SO_3$	schwefels. Strychnin
„ $(NH_3, C_{44} H_{19} O_7) + SO_3$	$\overset{+}{Br}, SO_3$	schwefelsaures Brucin
„ $C_{20} H_9 O + (C_4 H_3) O_3$	$\overset{+}{Cinch}, Ac O_3$	essigsaures Cinchonin
„ $C_{20} H_9 O_2 + (C_4 H_3) O_3$	$\overset{+}{Ch}, Ac O_3$	essigsaures Chinin
„ $C_{20} H_{19} O_2 + HChl$	$\overset{+}{Ch}, HChl$	salzsaures Chinin
$NH_2, (NH_2 C_2 O_2) + NO_5$	$\overset{+}{Ur}, NO_5$	salpetersaurer Harnstoff
„ $(NH_2 C_2 O_2) + \left.\begin{matrix} N_4 \\ C_8 \end{matrix}\right\} O_4$	$\overset{+}{Ur} + Ul O_4$	Harnstoff-Urilsäure oder Harnsäure, eine gepaarte Säure 3ter Ordnung
„ $(NH_2, C_2 O_2) + (C_2) O_3$	$\overset{+}{Ur} + Ox O_3$	kleesaurer Harnstoff

u. s. w.

§. 50. *Verbindungen gepaarter Säuren mit unorganischen und organischen Basen* kommen wahrscheinlich oft in der Natur vor (§. 40). Die genau bekannten sind bis jetzt sämmtlich künstlich dargestellt worden.

Formel.	Namen.
$KO + C_{12} H_5 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\right., SO_3$	benzidschwefelsaures Kali
„ $+ (C_4 H_5) O_2, SO_3$	äthionsaures Kali
„ $+ (C_4 H_3) S, 3 SO_3$	sulfelaylschwefelsaures Kali
„ $+ C_{20} H_5 \left\{\begin{matrix} S \\ O \end{matrix}\right., SO_3$	sulfäthylschwefelsaures Kali
$2 KO + (C_4 H_5) S_2 + 2 SO_3$	bisulfäthylschwefelsaures Kali
$KO + (C_{14} H_5) O_2, SO_3$	benzoylschwefelsaures Kali
„ $+ (C_{14} H_5) O_3, Chl O$	chlorspiroylsaures Kali
„ $+ (C_{14} H_5) O_3, Br O$	bromspiroylsaures Kali
„ $+ (C_{14} H_7 O, NO_3), NO_5$	nitrotolidsaures Kali
„ $+ (C_{14} H_4) O_3 NO_5$	nitrobenzoesaures Kali

u. s. w.

§. 51. *Saure Verbindungen, bestehend aus neutralen Verbindungen zweiter Ordnung mit den Hydraten der unorganischen und organischen Säuren* kommen in der Natur vor und können künstlich dargestellt werden.

Formel.	Zeichen.	Namen.	
$(C_4H_5)O, SO_3 + HO, SO_3$	$AeO, SO_3 + HO, SO_3$	Aethyloxyd-schwefelsäure	gepaarte Säuren.
$(C_4H_5)O, CO_2 + HO, CO_3$	$AeO, CO_2 + HO, CO_2$	Aetherkohlen-säure	
$(C_4H_5)O, C_2O_3 + HO, CO_3$	$AeO, Ox O_3 + HO, Ox O_3$	Aetherklee-säure	
$KO, C_2O_3 + HO, C_2O_3$	$KO, Ox O_3 + HO, Ox O_3$	saures kleesaures Kali	
$KO, (C_4H_2)O_5 + HO(C_4H_2)O_5$	$KO, Tr O_5 + HO, Tr O_5$	saures weinsaures Kali	

§. 52. An die sauren Verbindungen (§. 51) schliessen sich *die Doppelsalze* an, *welche aus zwei neutralen Verbindungen mit Sauerstoffbasen bestehen.* Z. B.

Formel.	Zeichen.	Namen.
$(C_4H_5)O, SO_3 + KO, SO_3$	$AeO, SO_3 + KO, SO_3$	ätherschwefelsaures Kali
„ „ $SO_3 + NaO, SO_3$	$AeO, SO_3 + NaO, SO_3$	ätherschwefelsaures Natron
„ „ $C_2O_3 + KO, C_2O_3$	$AeO, Ox O_3 + KO, Ox O_3$	ätherkleesaures Kali
„ „ $C_2O_3 + (C_2H_3)O, C_2O_3$	$AeO, Ox O_3 + MeO, Ox O_3$(?)	ätherkleesaures Methyloxyd
$C_4H_5)O, (C_4H_2)O_5 + KO, (C_4H_2)O_5$	$AeO, Tr O_5 + KO, Tr O_5$	ätherweinsaures Kali

In diesen Verbindungen verhält sich AeO, SO_3 ganz wie ein Paarling, und folgt bei der Abscheidung der unorganischen Basis der frei gewordenen Schwefelsäure. So ist z. B. der ätherschwefelsaure Baryt ein in Wasser lösliches Salz. Wird zu der Lösung desselben Schwefelsäure gesetzt, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden, und es bildet sich wieder $AeO, SO_3 + SO_3, HO$. Diese Reaction beweist, dass in dem ätherschwefelsauren Baryt nicht schon schwefelsaurer Baryt vorkommt, sondern dass in demselben eine gepaarte Säure enthalten ist. Die eigentliche Formel für die Aetherschwefelsäure ist daher $HO + (AeO, SO_3), SO_3$ und für ihre Salze $KO + (AeO, SO_3) SO_3$.

Zu den *Doppelverbindungen mit Wasserstoffbasen* können z. B. folgende gerechnet werden:

Formel.	Zeichen.	Namen.
$NH_2, \; C_2 O_2 + 2 NH_2, 2 \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$NH_2, \; Ox \; O_2 + NH_2, \; Cy_2$	Ammelin
$3 \; NH, \; 3 \; C_2 O_2 + 3 NH_2, 3 \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$3 (NH, Ox O_2 + 3 (NH_2, Cy)$	Allantoïn
$2 (NH_2, 3 \; C_2 O_2) + NH_2, \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$	$2 \; NH_2, 3 \; Ox \; O_2) + NH_2, Cy$	Theïn
$NH_2 \left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\} + C_2 \; H_2, \; 2 \; C_2 \; O_2$	$NH_2, Cy + C_2 \; H_2, \; 2 \; Ox \; O_2$	Asparagin

An diese Verbindungen mit Sauerstoff- und Wasserstoffbasen reihen sich wahrscheinlich viele indifferente Stickstoff-freie und Stickstoff-haltige Verbindungen, wie Salicin, Phlorridzin, Amygdalin etc. an. Die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindungen in verschiedenartige neue Stoffe zerfallen, und die grosse Anzahl von einzelnen Atomen, aus welchen dieselben bestehen, beweist hinreichend ihre complicirte Zusammensetzung. Ferner gehören hieher das Bilin, die sogenannten Proteïnverbindungen etc.

Als eine *Schwefelverbindung dritter Ordnung* kann der gelbe Körper betrachtet werden, welcher durch Zusammenbringung von Schwefelwasserstoffgas mit Cyangas erhalten wird. Seine eimpirische Formel ist $N_2 \; C_4 \; H_3 \; S_3 = 3 \; (NH, \; Ox \; S_2) + 3 \; (NH_2, \; Cy) = (N_2 \; C_4 \; H_2 \; S_3 + H$ nach *Berzelius*).

Allgemeine physikalisch-chemische Eigenschaften organischer Verbindungen.

I.

Aggregatzustände, flüchtige und nichtflüchtige Verbindungen.

§. 53. Die organischen Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest, flüssig oder gasförmig. Sämmtliche gasförmige Verbindungen lassen sich durch Druck und Erkältung in den flüssigen, und einige auch in den festen Zustand überführen. Diejenigen festen und flüssigen Verbindungen, welche bei bestimmten Temperaturen, ohne eine Zersetzung zu erleiden, in den gasförmigen Zustand übergehen, werden *flüchtige* genannt; *diejenigen* hingegen, welche durch Einwirkung der Wärme Produkte bilden, welche von der ursprünglichen Substanz in den Eigenschaften abweichen, sind *nichtflüchtige* organische Verbindungen. Die Flüchtigkeit einer organischen Substanz bezieht sich jedoch nur auf eine bestimmte Temperatur, und wird dieselbe über eine gewisse Grenze gesteigert, so wird sie, ebenso wie die nichtflüchtigen Stoffe, zersetzt.

§. 54. Die *Flüchtigkeit* und *Nichtflüchtigkeit* einer organischen Verbindung wird bedingt:

a. *durch die Elementarzusammensetzung;*

b. *durch die Anzahl und Verdichtung der einfachen Atome, welche in den zusammengesetzten Atomen der organischen Verbindungen vorkommen;*

c. *durch die Ordnung, zu welchen die Verbindung gehört.*

Bei den meisten flüchtigen organischen Verbindungen fehlen genaue Angaben über den Siedpunkt, ebenso sind die richtigen Atomgewichte, die Verbindungs- und Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile im gasförmigen Zustande vieler organischer Stoffe noch gänzlich unbekannt. Da aber diese Verhältnisse auf

die Flüchtigkeit dieser Körper den wesentlichsten Einfluss ausüben, so lässt sich, so lange dieselbe nicht auf das Schärfste bestimmt sind, etwas Allgemeines über den Antheil, den die einzelnen Bestandtheile an der Flüchtigkeit einer organischen Verbindung haben, nur annäherungsweise angeben. Jedoch liegen Beobachtungen vor, welche auf eine Gesetzmässigkeit in genannter Beziehung schliessen lassen.

§. 55. Die *Flüchtigkeit* einer organischen Verbindung wird hauptsächlich bedingt durch den *Wasserstoff*. Schon aus der unorganischen Chemie ist bekannt, dass der Wasserstoff mit den meisten Elementarstoffen, mit denen er sich vereinigt, flüchtige und meistens gasförmige Verbindungen bildet, selbst mit solchen, welchen entweder gar nicht, oder doch nur in sehr hoher Temperatur in den gasförmigen Zustand übergehen. So sind Jod-, Kohlen-, Arsenik- und Antimonwasserstoff flüchtige Körper. Auch der *Stickstoff* trägt bis zu einem gewissen Grad zu der Flüchtigkeit einer organischen Verbindung bei.

Wie der Wasserstoff die Flüchtigkeit einer organischen Verbindung erhöht, *vermindert* der *Kohlenstoff* dieselbe. Je mehr die Kohlenstoffatome in einer Verbindung sowohl in absolutem als relativem Verhältniss zunehmen, desto vollständiger geht dieselbe in den nichtflüchtigen Zustand über.

Auch der *Sauerstoff vermindert* im Allgemeinen die Flüchtigkeit der organischen Verbindung; so gehen Kohlenwasserstoffe, welche einen hohen Siedpunkt haben, durch Sauerstoffaufnahme in den nichtflüchtigen Zustand über. Ac O, HO kocht bei 21° und Ac O_3, HO bei 120°.

An den Sauerstoff schliesst sich der *Schwefel* an. Die Salzbilder, namentlich *Chlor*, haben wesentlichen Antheil an der Flüchtigkeit einer organischen Verbindung; jedoch scheint dieselbe durch Zunahme der Chloratome vermindert zu werden, so ist Ac Chl gasförmig, und Ac Chl_3 siedet erst bei 115°.

Kopp (dessen Schrift: Bemerkungen zur Volumentheorie, S. 140) macht darauf aufmerksam, dass zwischen Weingeist und Essigsäure, Holzgeist und Ameisensäure, Fuselöl und Baldriansäure ein constanter Temperaturunterschied in Beziehung auf ihren Siedpunkt statt findet.

				Differenz.
Weingeist	$C_4 H_5 O + HO$	siedet bei	78°	. . 42°
Essigsäure	$C_4 H_3 O_3 + HO$	„ „	120°	
Holzgeist	$C_2 H_3 O + HO$	„ „	60°	. . 39°
Ameisensäure	$C_2 H O_3 + HO$	„ „	99°	
Fuselöl	$C_{10} H_{11} O + HO$	„ „	132°	. . 43°
Baldriansäure	$C_{10} H_9 O_3 + HO$	„ „	175°	

Demnach scheint der Siedpunkt für jedes Atom Sauerstoff, welches für den Wasserstoff eintritt, um 20° erhöht zu werden.

Dass der Siedpunkt zunimmt, wenn die Kohlenstoffatome sich im Radical vermehren, überhaupt wenn das Radical mehr einfache Atome aufnimmt, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3 + HO$	siedet bei	99°
Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3 + HO$	„ „	120°
unbek. Säure	$C_6\ H_5\ O_3 + HO$	„ „	141° (?)
Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_3 + HO$	„ „	164°
Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3 + HO$	„ „	175°.

Für das Eintreten von $C_2\ H_2$ nimmt demnach der Siedpunkt um zirka 20° zu (man vergl. auch *Schiel.* Annal. der Pharmaz. 43. 107).

Auch bei den sogenannten Substitutionen scheint in Betreff des Siedpunktes nach *Kopp* (Annal. der Phamaz. 41. 186) eine gewisse Regelmässigkeit statt zu finden. Wird z. B. mit D die Anzahl Grade bezeichnet, um welche sich der Siedpunkt einer Verbindung erhöht, wenn in derselben 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor vertreten wird, so ergeben sich folgende Vergleichungen.

Essigsäure	$C_4\ H_4\ O_4$	siedet bei	120°	3 D = 75°; D = 24°
Chloressigsäure	$C_4 \left.\begin{matrix}H\\Chl_3\end{matrix}\right\}\ O_4$	„ „	195°	
Aldehyd	$C_4\ H_4\ O_2$	„ „	21,8°	3 D = 72,2; D = 24°.
Chloral	$C_4 \left.\begin{matrix}H\\Chl_3\end{matrix}\right\}\ O_2$	„ „	94°	

Es scheint hiernach, dass durch Eintreten von 1 At. Chlor an die Stelle von 1 At. Wasserstoff der Siedpunkt um 24° erhöht wird.

Hiermit stimmen auch folgende Beobachtungen überein.

	Siedpunkt berechnet	Siedpunkt beobachtet	
$(C_4\ H_5)\ S$ Schwefeläthyl		75°	*Regnault*
$C_4 \left.\begin{matrix}H\\Chl_4\end{matrix}\right\}\ S$	75° + 4 . 24 = 169°	160°	derselbe
$C_2 \left.\begin{matrix}H_2\\Chl_2\end{matrix}\right\}$	. . . .	30°,5	derselbe
$C_2 \left.\begin{matrix}H\\Chl_3\end{matrix}\right\}$	30,5 + 24 = 54°,5	60°,8	derselbe
$C_2\ Chl_4$	30,5 + 2 . 24 = 78°,5	78°,5	derselbe.

Diese Beobachtungen gestatten zwar noch nicht Gesetze mit aller Schärfe aus ihnen abzuleiten; jedoch scheint die Existenz derselben unzweifelhaft, denn alle genau untersuchten Verbindungen stimmen mit denselben überein; weniger übereinstimmend mit der Erfahrung sind die Berechnungen nur, wenn dieselben unsicher, und die Beobachtungen ungenügend und sich widersprechend sind.

§. 56. Obgleich nur wenige Radicale im isolirten Zustande bekannt sind, so lässt sich dennoch feststellen, das *sämmtliche singuläre Radicale*, welche aus *einem zusammengesetzten Atom Kohlenstoff* bestehen, *nicht flüchtig* sind. Die aus *Kohlen-* und *Stickstoff* bestehenden Radicale sind *flüchtig*, wenn nur wenige einfache Atome Kohlenstoff und Stickstoff mit einander vereinigt sind; nehmen aber namentlich die Kohlenstoffatome im zusammengesetzten Radicale zu, so ist dasselbe nicht flüchtig. Z. B.

Cyan	N	C_2	ist flüchtig,
Mellon	N_3	C_6	„ nicht flüchtig.

Die *binären Radicale*, welche aus *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* bestehen, sind, nur mit wenigen Ausnahmen, zu den *flüchtigen* Verbindungen zu rechnen, und dieselben sind ohne Zweifel um so flüchtiger, je weniger einfache Atome in den zusammengesetzten Kohlen- und Wasserstoffatomen enthalten sind. Z. B.

Grubengas	C_2	H_4	ist gasförmig.		
Elaylgas	C_2	H_2	„	„	
Oleēn	C_3	H_3	siedet	bei	55° (?)
Elaēn	C_9	H_9	„	„	110°
Mesitelēn	C_6	H_4	„	„	151°
Amilēn	C_{10}	H_{10}	„	„	160°
Citronenöl	C_{10}	H_8	„	„	170°
Naphtalin	C_{10}	H_4	„	„	212°
Cetēn	C_{16}	H_{16}	„	„	500°

Hieher gehören ferner Idrialin, Retinol, überhaupt die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, welche bei der sogenannten trockenen Destillation gebildet werden. Nur wenige Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Scheererit, Ozokerit, Kautschuk können ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden.

Der verschiedene Siedpunkt, den viele Kohlenwasserstoffverbindungen zeigen, in welchen das absolute Verhältniss der Kohlen- und Wasserstoffatome gleich ist, rührt ohne Zweifel von einem verschiedenen relativen Atomverhältniss her, in welchem die Elemente zu dem zusammengesetzten Atom im organischen Radical vereinigt sind. Haben solche Verbindungen einen hohen Siedpunkt, so lässt sich mit Gewissheit annehmen, dass ihre zusammengesetzten Atome aus einer grossen Anzahl einfacher Kohlen- und Wasserstoffatome bestehen.

§. 57. *Sämmtliche Sauerstoffverbindungen erster Ordnung*, welche aus einem flüchtigen Radicale, verbunden mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff, bestehen, gehören zu den flüchigen Verbindungen. Nimmt aber die Zahl der Sauerstoffatome zu, so gehen sie in den nicht flüchtigen Zustand über. Dass jedoch die Zusammensetzung des Radicals einen wesentlichen Einfluss auf

die Flüchtigkeit dieser Verbindungen haben muss, versteht sich von selbst. Z. B.

Methyloxyd	C_2	H_3	$O = Me\,O$	ist gasförmig		
Aethyloxyd	C_4	H_5	$O = Ae\,O$	siedet	bei	35°
Amyloxyd	C_{20}	H_{11}	$O = Am\,O$	„	„	160°
Aceton	C_3	H_3	$O = Ao\,O$	„	„	55°
Valeron	C_9	H_9	$O = Vo\,O$	„	„	110°
Campher	C_{10}	H_8	$O = Ca\,O$	„	„	204°
Benzon	C_{13}	H_5	$O = Bo\,O$	„	„	250°

u. s. w.

Obgleich die meisten Säuren im wasserfreien Zustande nicht bekannt sind, so können doch alle Säuren, deren Hydrate flüchtig sind, ebenfalls zu den flüchtigen Verbindungen erster Ordnung gerechnet werden. Z. B.

Ameisensäure	C_2	H	O_3	$= Fo\,O_3$
Fumarsäure	C_4	H	O_3	$= Fu\,O_3$
Bernsteinsäure	C_4	H_2	O_3	$= Su\,O_3$
Essigsäure	C_4	H_3	O_3	$= Ac\,O_3$
Buttersäure	C_8	H_7	O_3	$= Bu\,O_3$
Fettsäure	C_{10}	H_8	O_3	$= Se\,O_3$
Baldriansäure	C_{10}	H_9	O_3	$= Va\,O_3$
spiroylige Säure	C_{14}	H_5	O_3	$= Sp\,O_3$
Benzoesäure	C_{14}	H_5	O_3	$= Bz\,O_3$
Zimmtsäure	C_{16}	H_7	O_3	$= Ci\,O_3$
Margarinsäure	C_{34}	H_{33}	O_3	$= Mg\,O_3$
Palmetinsäure	C_{32}	H_{31}	O_3	$= Pl\,O_3$

u. s. w.

Nur folgende flüchtige Säuren haben 4 und 5 Atome Sauerstoff:

Brenzmilchsäure	C_6	H_4	O_4	$= Py\,Lc\,O_4$
Brenzmekonsäure	C_{10}	H_3	O_5	$= Py\,Mo\,O_5$
Brenzschleimsäure	C_{10}	H_3	O_5	$= Py\,Mu\,O_5$
Spiroylsäure	C_{14}	H_5	O_5	$= Sp\,O_5$
Nelkensäure	C_{24}	H_{25}	O_5	$= Cry\,O_5$.

Die übrigen organischen Säuren, welche mehr als 3 Atome Sauerstoff oder ein nicht flüchtiges Radical enthalten, oder deren Hydrate nicht flüchtig sind, gehören zu den nicht flüchtigen Säuren. Z. B.

Kleesäure	$C_2\,O_3$	$= Ox\,O_3$	ist zum Theil flüchtig.
Croconsäure	$C_5\,O_4$	$= Cr\,O_4$	
Mellithsäure	$C_4\,O_3$	$= Ml\,O_3$	
Weinsäure	$C_4\,H_2\,O_5$	$= Ta\,O_5$	

Traubensäure	$C_4 H_2 O_5$	$= Uv\ O_5$
Milchsäure	$C_6 H_4 O_5$	$= La\ O_5$
Zuckersäure	$C_7 H_4 O_7$	$= Sa\ O_7$
Gallussäure	$C_7 H_2 O_5$	$= Ga\ O_5$
Mekonsäure	$C_7 H_2 O_7$	$= Mo\ O_7$

u. s. w.

Zu den nicht flüchtigen Verbindungen erster Ordnung gehören ferner die Harze. Z. B.

Colophon	$C_{40} H_{32} O_4$
Copaivaharz	$C_{40} H_{32} O_4$
Galbanumharz	$C_{40} H_{27} O_7$
Harz vom Pinus Abies	$C_{40} H_{29} O_5$

u. s. w.

Alle Verbindungen erster Ordnung, welche die Salzbilder, namentlich Chlor und Brom bilden, sind flüchtig. Z. B.

einfach Chloroxatyl	$C_2 Chl$	$= Ox\ Chl$	
zweifach Chloroxatyl	$C_2 Chl$	= ,, Chl_2	
dreifach Chloroxatyl	$C_2 Chl_3$	= ,, Chl_3	
Chloräthyl	$C_4 H_5 Chl$	$= Ae\ Chl$	siedet bei 12°
Bromäthyl	$C_4 H_5 Br$	= ,, Br	,, ,, 40°
Jodäthyl	$C_4 H_5 Jd$	= ,, Jd	,, ,, 64°
einfach Chloracetyl	$C_4 H_3 Chl$	$= Ac\ Chl$	,, ,, = 18°
dreifach Chloracetyl	$C_4 H_3 Chl_3$	= ,, Chl_3	,, ,, 115°
Chlorelayl	$C_2 H_2 Chl$	$= El\ Chl$	,, ,, 82°
Bromelayl	$C_2 H_2 Br$	= ,, Br	,, ,, 129°
Jodelayl	$C_2 H_2 Jd$	= ,, Jd	zersetzt sich beim Erhitzen.
Chlorformyl	$C_2 H\ Chl_3$	$= Fo\ Chl_3$	siedet bei 60°
Bromformyl	$C_2 H\ Br_3$	= ,, Br_3	,, ,, 100°
Jodformyl	$C_2 H\ Jd_3$	= ,, Jd_3	zersetzt sich zum Theil beim Erhitzen.

u. s. w.

Von den entsprechenden Verbindungen sind die Chlorverbindungen immer die flüchtigsten und die Jodverbindungen die am wenigst flüchtigen.

§. 58. *Vereinigt sich eine flüchtige organische Verbindung erster Ordnung* a) *mit einer flüchtigen unorganischen oder* b) *mit einer flüchtigen organischen Verbindung erster Ordnung, so bildet sich stets eine flüchtige Verbindung zweiter Ordnung. Ebenso geben die flüchtigen unorganischen Säuren mit den flüchtigen organischen Basen flüchtige Verbindungen.* Zu der ersten Abtheilung gehören die Hydrate der flüchtigen Säuren, und zu der zweiten die Verbindungen der flüchtigen organischen Säuren mit den flüchtigen organischen Basen, also alle Verbindungen der flüchtigen Säuren mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd u. s. w.

Durch die Verbindung einer flüchtigen organischen Säure mit einer nicht flüchtigen unorganischen Basis, oder einer nicht flüchtigen unorganischen und organischen Säure mit einer flüchtigen organischen Basis, entstehen nicht flüchtige organische Verbindungen zweiter Ordnung. Nur in wenigen Fällen scheint durch Verbindung einer nicht flüchtigen organischen Säure mit einer flüchtigen organischen Basis eine flüchtige Verbindung gebildet zu werden.

Die Hydrate der flüchtigen organischen Säuren sind um so flüchtiger, je kleiner das Atomgewicht, und je mehr bei gleicher Atomzahl der Wasserstoff über den Kohlenstoff überwiegt:

Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3 + HO$	siedet	bei	99°
Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3 + HO$	„	„	120°
Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_3 + HO$	„	„	164°
Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3 + HO$	„	„	175°
Benzoesäure	$C_{14}\ H_5\ O_3 + HO$	„	„	230°.

Ebenso verhalten sich auch die Hydrate der Basen.

Holzgeist	$C_2\ H_3\ O,\ HO$	siedet	bei	60°
Weingeist	$C_4\ H_5\ O,\ HO$	„	„	78° = 60 + 18
Fuselöl	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ HO$	„	„	132° = 60 + 3 . 18.

Das Gleiche gilt auch für die Verbindungen der flüchtigen organischen Säuren mit den flüchtigen organischen Basen:

ameisensaures Aethyloxyd	$Ae\ O,\ Fo\ O_3$	siedet	bei	53°,4
essigsaures Aethyloxyd	$Ae\ O,\ Ac\ O_3$	„	„	74°
buttersaures Aethyloxyd	$Ae\ O,\ Bu\ O_3$	„	„	110°
benzoesaures Aethyloxyd	$Ae\ O,\ Bz\ O_3$	„	„	209°
ameisensaures Methyloxyd	$Me\ O,\ Fo\ O_3$	„	„	35°
essigsaures Methyloxyd	$Me\ O,\ Ac\ O_3$	„	„	58°
buttersaures Methyloxyd	$Me\ O,\ Bu\ O_3$	„	„	102°
essigsaures Amyloxyd	$Am\ O,\ Ac\ O_3$	„	„	125°.

§. 59. *Sind die Siedpunkte für die Verbindungen einer Säure bekannt, so differiren diese von den Siedpunkten der entsprechenden Verbindungen mit einer andern Säure um eine constante Zahl. Wird daher eine Säure als Normalsäure genommen, und ist der Siedpunkt ihrer Verbindungen bekannt, so lassen sich die Siedpunkte der entsprechenden Verbindungen mit einer andern Säure durch eine Zahl, die Normaldifferenz des Siedpunktes dieser Säure, ausdrücken, welche angibt, um wie viel der Siedpunkt einer Verbindung dieser Säuren grösser oder kleiner ist, als der der entsprechenden Verbindung der Normalsäure (Rieckher* Annal. d. Pharmaz. 46. 224). Dieser Zusammenhang zwischen dem Siedpunkte verschiedener Verbindungen ist von *Kopp* (l. c. 41. 79) nachgewiesen worden.

So liegt nach *Kopp*

1) *der Siedpunkt einer Aethylverbindung bei mittlerem Barometerstande um 18⁰ höher, als der der entsprechenden Methylverbindung;*

2) *der Siedpunkt des Hydrates einer Säure um 45⁰ höher als der der entsprechenden Aethylverbindung und um 63⁰ höher als der der entsprechenden Methylverbindung.*

Aus diesen Beobachtungen von *Kopp* folgt dann:

3) *dass der Siedpunkt des Aethyls um 18⁰ höher liegen muss als der des Methyls* (§. 55).

	Siedpunkt in Graden.	Beobachter.	Differenz.
Weingeist	78	*Gay-Lussac*	18°
Holzgeist	60	*Kane*	
Jodäthyl	65	*Gay-Lussac*	14—24°
Jodmethyl	40—50	*Dumas u. Peligot*	
Aethylmercaptan	36	*Liebig*	15°
Methylmercaptan	21	*Gregory*	
salpetersaures Aethyloxyd	85	*Millon*	19°
,, Methyloxyd	66	*Dumas u. Peligot*	
kleesaures Aethyloxyd	184	*Dumas u. Boullay*	23°
,, Methyloxyd	161	*Dumas u. Peligot*	
ameisensaures Aethyloxyd	53,4	*Liebig*	17°
,, Methyloxyd	35	*Dumas u. Peligot*	
essigsaures Aethyloxyd	74	*Liebig*	16°
,, Methyloxyd	58	*Dumas u. Peligot*	
buttersaures Aethyloxyd	110	*Pelouze*	18°
,, Methyloxyd	102	*Pelouze*	
benzoesaures Aethyloxyd	209	*Dumas u. Boullay*	11°
,, Methyloxyd	198	*Dumas u. Peligot*	
ameisensaures Hydrat	99	*Liebig*	46°
,, Aethyloxyd	53,4	*Liebig*	
essigsaures Hydrat	120	*Liebig*	46°
,, Aethyloxyd	74	*Liebig*	
buttersaures Hydrat	164	*Pelouze*	54°
,, Aethyloxyd	110	*Pelouze*	
baldriansaures Hydrat	175	*Dumas*	42°
,, Aethyloxyd	133	*Otto*	
benzoesaures Hydrat	239	*Mitscherlich*	30°
,, Aethyloxyd	209	*Dumas u. Boullay*	
ameisensaures Hydrat	99	*Liebig*	64°
,, Methyloxyd	35	*Dumas u. Peligot*	
essigsaures Hydrat	120	*Liebig*	62°
,, Methyloxyd	58	*Dumas u. Peligot*	
buttersaures Hydrat	164	*Pelouze*	62°
,, Methyloxyd	102	*Pelouze*	
benzoesaures Hydrat	239	*Mitscherlich*	41°
,, Methyloxyd	198	*Pelouze*	

Ebenso scheinen die Amylverbindungen von den entsprechenden Aethylverbindungen um 51—55⁰ = 3 . 18 zu differiren.

	Siedpunkt in Graden.	Beobachter.	Differenz.
Amyloxydhydrat	132	*Cahours*	54°
Weingeist	78	*Gay-Lussac*	
Jodamyl	120	*Cahours*	55°
Jodäthyl	65	*Gay-Lussac*	
essigsaures Amyloxyd	125	*Cahours*	51°
„ Methyloxyd	74	*Liebig*	

Werden die Verbindungen der Essigsäure mit Wasser, Aethyloxyd und Methyloxyd zu Grunde gelegt, so ergibt sich die Normaldifferenz der Siedpunkte dieser Stoffe mit andern Säuren aus folgender von *Rieckher* (l. c.) mitgetheilten Tabelle:

Essigsäure	$Ac\,O_3$		
essigsaures Hydrat	$H\,O$	$Ac\,O_3$ siedet bei	120°
„ Aethyloxyd	$Ae\,O$,	$Ac\,O_3$ „ „	75°
„ Methyloxyd	$Me\,O$,	$Ac\,O_3$ „ „	57°.

Wasserfreie Säuren.		Normaldifferenz.
Namen.	Zeichen.	Siedpunkt.
Ameisensäure	$Fo\ O_3$	— 18°
Benzoesäure	$Bz\ O_3$	+ 132°
Bernsteinsäure	$Su\ O_3$	+ 127°
Citronensäure	$Ci\ O_3$	+ 208°
Essigsäure	$Ac\ O_3$	0
Kamphersäure	$Ca\ O_3$	+ 211° (?)
Korksäure	$Sub\ O_3$	+ 185°
Kleesäure	$Ox\ O_3$	+ 106°
Salpetersäure	$N\ O_5$	+ 10°
Schwefelsäure	$S\ O_3$	+ 151°
Baldriansäure	$Va\ O_3$	+ 56°

Normaldifferenz = — 18° für Ameisensäure bedeutet, dass jede Verbindung um 18° niedriger siedet als die essigsaure Verbindung, und + 127° für die Bernsteinsäure, dass jede bernsteinsaure Verbindung um 127° höher siedet, als die entsprechende essigsaure Verbindung (man vergl. hiermit die vorangehende Tabelle).

§. 60. *Sämmtliche gepaarte Basen*, in welchen der *Paarling* ein *Sauerstoff*-haltiger Körper ist, sind *nicht flüchtig; flüchtig* hingegen sind diejenigen, welche einen *Kohlenwasserstoff* als *Paarling* haben, wie Benzidin, Nicotin, Coniin etc.

Zu den *nicht flüchtigen* organischen Verbindungen gehören ferner die indifferenten Stickstoff-freien nähern Bestandtheile des

Pflanzenreichs, wie Stärke, Gummi, Milch-, Rohr- und Traubenzucker, welche wie §. 39 bemerkt wurde, wahrscheinlich eine nicht flüchtige Säure enthalten, und zu den Verbindungen zweiter Ordnung gehören.

Die *gepaarten Säuren*, in welchen der Paarling mit *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* verbunden ist, scheinen sämmtlich *nicht flüchtig* zu sein. Ist jedoch die Säure NO_4, NO_5, ChlO, BrO, BzO_3, und ist der Paarling flüchtig, so scheinen die Verbindungen sich sämmtlich ohne Zersetzung zu verflüchtigen.

§. 61. Alle *Schwefelverbindungen zweiter Ordnung sind flüchtig*, wenn sie aus einer *flüchtigen Sulfobase* und einer *flüchtigen organischen oder unorganischen Sulfosäure* bestehen. Z. B.

Schwefelblausäure	$\left.\begin{matrix}N\\C_2\end{matrix}\right\}$ S, HS = Cy S, HS.			
Elaylmercaptan	C_2H_2 S, HS = El S, HS	ist gasförmig.		*Löwig.*
Methylmercaptan	C_2H_3 S, HS = Me S, HS	siedet bei	21°.	*Gregory.*
Aethylmercaptan	C_4H_5 S, HS = Ae S, HS	„ „	37°.	*Liebig.*
Amylmercaptan	$C_{10}H_{11}$ S, HS = Am S, HS	„ „	117°.	*Krutsch.*
Sulfokohlensaures Schwefeläthyl	C_4H_5 S, HS_2 = Ae S, CS_2	„	über 100°.	
Sulfocyansaures Schwefeläthyl	C_4H_5 S, CyS = Ae S, CyS	„	unter 100°.	

Wie die Schwefelverbindungen verhalten sich auch die Cyanverbindungen zweiter Ordnung.

§. 62. *Die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale dritter Ordnung* sind wahrscheinlich sämmtlich nicht flüchtig; so namentlich die Verbindungen der gepaarten Säuren mit unorganischen und organischen Basen, ferner diejenigen der gepaarten Basen mit unorganischen und organischen Säuren, alle Doppelsalze sowohl mit Sauerstoff- als Wasserstoffbasen, so wie die indifferenten Stickstoff-freien und Stickstoff-haltigen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, als Salicin, Phloridzin, Amygdalin, die sogenannten Proteïnverbindungen u. s. w., welche schon wegen ihrer grossen Atomgewichte, noch mehr aber wegen der Leichtigkeit, mit der sie in verschiedenartige Verbindungen zerfallen, zu den höhern organischen Verbindungen zu rechnen sind.

II.

Zusammenhang zwischen den Atomgewichten, den spezifischen Gewichten und den Atomvolumen der festen, flüssigen und gasförmigen organischen Verbindungen.

§. 63. Nach der atomistischen Ansicht können die einzelnen Atome den Raum, aus welchen eine zusammenhängende Materie besteht, nicht vollständig ausfüllen; es ist anzunehmen, dass jedes einzelne Atom aus einem festen Theile besteht, umgeben mit einer Wärmehülle, welche in demselben proportionalen Verhältniss zu den einzelnen Atomen steht, in welchem sich dieselben unter einander verbinden, so dass die Grösse der Wärmehülle mit der Grösse des Atomgewichtes äquivalent ist. Wird Materialität der Wärme vorausgesetzt, so werden sich die Atome mit derselben ebenso nach bestimmten Proportionen verbinden, als sie sich unter einander vereinigen. Wird die Wärmehülle, welche die Atome bei gleichen Temperaturen umgibt, = 1 gesetzt, so wird sich die Wärme nach den Zahlen 1, 2, 3 mit den Atomen verbinden, und in demselben Verhältniss wird sich der Raum, den die Atome einnehmen, vergrössern. Jedes einzelne Atom befindet sich daher, gleich den Gasen, in einem expansiblen und compressiblen Zustande.

§. 64. Die Vereinigung mehrerer gleichartigen Atome zu einem zusammenhängenden Körper erfolgt mittelst der wechselseitigen Anziehungskraft der festen Atomtheile; bei der mechanischen Verbindung ist jedoch diese Anziehungskraft nicht so gross, als die, mit welcher die festen Atomtheile an ihre Wärmesphäre gebunden sind, und in dem festen Körper stehen die einzelnen Atome unter einander in dem gleichen Verhältnisse, wie die Weltkörper im Weltraume. Jedes einzelne Atom ist von dem andern durch seine Wärmehülle getrennt, und der Raum, den der zusammenhängende Körper einnimmt, ist daher gleich der Summe der Räume der einfachen Atome.

§. 65. Verbinden sich aber einfache gleichartige Atome durch polare Anziehung (s. Einleitung) unter Mitwirkung der Lebensthätigkeit zu einem zusammengesetzten chemischen Atom, so ist die Anziehung der festen Atomtheile unter einander grösser, als die jedes einzelnen Atoms zur Wärme, sie durchdringen nun dieselbe, und bilden das zusammengesetzte Atom. Dieses zusammengesetzte Atom umgibt nun entweder die ganze Wärmehülle, welche den einzelnen Atomen zukommt, und dann ist der Raum,

den das zusammengesetzte Atom einnimmt, die Summe der Räume seiner einzelnen Atomen, oder, es findet, indem einzelne Atome ihre Wärme verlieren, eine Raumverminderung nach einfachen Zahlenverhältnissen statt, ganz wie diess bei der Verbindung der gasförmigen Stoffe der Fall ist.

§. 66. Ein sogenanntes einfaches Atom erscheint als untheilbar, weil es immer nach bestimmten Gewichtsverhältnissen in chemische Verbindungen eintritt. Ein solches Atom kann aber immerhin aus einer grössern oder geringern Anzahl einzelner Theilchen bestehen, welche unter sich zu einem mechanisch und chemisch untheilbaren Atom vereinigt sind; so kann das chemisch untheilbare Kohlenstoffatom aus 6 Theilen zusammengesetzt sein, jedes noch von derselben Grösse und Schwere als das chemisch untheilbare Wasserstoffatom. Je mehr einzelne Theile sich zu einem chemisch untheilbaren Atom vereinigt haben, desto schwerer muss dasselbe sein, es muss aber auch einen verhältnissmässig grössern Raum einnehmen. Hat bei der Bildung des chemischen Atoms keine Raumverminderung statt gefunden, so muss das Volumen und Gewicht des Atoms gleich sein dem Volumen und Gewicht der einzelnen Theilchen, aus denen es zusammengesetzt ist; im entgegengesetzten Falle aber wird eine Raumverminderung nach einfachen Zahlenverhältnissen eintreten. Umgibt das zusammengesetzte Atom nur eine halb so grosse Wärmehülle, als der Summe der Hülle der einzelnen Theile entspricht, so kann das Atom nur die Hälfte des Raumes einnehmen, der seinen einzelnen Theilchen proportional ist. Wird z. B. angenommen, 1 Atom Kohlenstoff bestehe aus 6 einzelnen Theilchen, und jedem derselben komme das Gewicht und die Ausdehnung des Wasserstoffatoms zu, so muss, wenn bei der Bildung des Kohlenstoffatoms keine Raumverminderung eingetreten ist, das Kohlenstoffatom nicht nur 6 Mal so schwer, sondern auch genau 6 Mal so gross sein, als das Wasserstoffatom, wenn beide bei korrespondirender Temperatur mit einander verglichen werden; hat aber bei der Bildung desselben eine Raumverminderung um die Hälfte statt gefunden, so wird das Gewicht von 6 At. Wasserstoff dem Gewicht von 1 At. Kohlenstoff entsprechen, der Raum aber, den die 6 At. Wasserstoff ausfüllen, muss noch einmal so gross sein, als der, welcher dem Kohlenstoffatome zukommt. Entspricht nun das Volumen des Atoms dem Volumen seiner einzelnen Theilchen, so ist sein Volumen gleich seinem Gewichte, und dann bezeichnet Atomgewicht, Atomvolumen und spezifisches Gewicht ein und dasselbe. Hat aber eine Raumverminderung statt gefunden, so muss das spezifische Gewicht zunehmen, und diese Zunahme

muss in geradem Verhältniss stehen zu der Grösse des Atomgewichtes und zur Verminderung des Atomvolumens. Daher:

1) *Entspricht das spezifische Gewicht dem Atomgewicht, so ist beiden das Atomvolumen proportional.* Ist z. B. das Atomgewicht eines Atoms = 2, das spezifische Gewicht ebenfalls = 2, so ist auch das Atomvolumen = 2.
2) *Ist das spezifische Gewicht und das Atomgewicht verschieden, so steht das Atomvolumen im umgekehrten Verhältniss zum spezifischen Gewicht.* z. B. Ist das Atomgewicht eines Atoms = 2, und sein spezifisches Gewicht = 4, so ist das Volumen = 1; ist hingegen das spezifische Gewicht = 1, so ist das Atomvolumen = 4.
3) *Haben 2 Atome verschiedener Körper gleiche spezifische Gewichte, aber ungleiche Atomgewichte, so verhalten sich die Atomvolumen genau wie ihre Atomgewichte.* Ist z. B. das spezifische Gewicht der Körper A und B = 2; das Atomgewicht des Körpers A = 6 und das des Körpers B = 4, so verhält sich auch das Atomvolumen des Körpers A zu dem des Körpers B wie 6 : 4. Ist aber das spezifische Gewicht des Körpers A = 2, das des Körpers B = 1, und das Atomgewicht des Körpers A = 4, und das des Körpers B = 8, so ist das Atomvolumen beider Stoffe gleich; denn

$$1 : 4 = 2 : 8.$$

(Diese Verhältnisse sind jedoch nur richtig, wenn sich die Körper in korrespondirender Ausdehnung befinden. Das Atomvolumen muss jedoch bei einem und demselben Stoff verschieden ausfallen, je nach der Temperatur, bei welchen das spezifische Gewicht bestimmt wurde. Wäre die Ausdehnung der festen und flüssigen Stoffe durch die Wärme gleichförmig, so würden die Atomvolumen verschiedener Körper mit einander vergleichbar sein, wenn die Bestimmung ihrer spezifischen Gewichte bei der gleichen Temperatur erfolgte. Da diess aber wegen der verschiedenen Anziehungskraft, welche die festen Atomtheile in einem zusammenhängenden Körper gegenseitig ausüben, nicht der Fall ist, so können sich auch die bei gleicher Temperatur erhaltenen Berechnungen nicht ganz genau entsprechen. Dagegen aber werden übereinstimmende Resultate erhalten, wenn das spezifische Gewicht ihrer Gase zu Grunde gelegt wird.)

§. 67. Verbinden sich verschiedenartige chemisch untheilbare Atome mit einander chemisch, und entspricht das Volumen der Verbindung dem der Bestandtheile, so ist die Verbindung ohne Raumverminderung erfolgt; hat aber eine solche statt gefunden, so muss, wie aus dem Obigen folgt, diese Volumens-

verminderung in einem einfachen Zahlenverhältnisse stehen zu dem Volumen der Bestandtheile.

§. 68. In den organischen Radicalen haben sich wieder eine Anzahl sogenannter einfacher Atome zu einem gemeinschaftlichen, in seinen Verbindungen chemisch untheilbaren höhern Atome vereinigt, welches entweder für sich oder in Verbindung mit einem andern zusammengesetzten Atom das zusammengesetzte Radical darstellt. Diese einfachen Atome in dem zusammengesetzten Radicale verhalten sich zu dem zusammengesetzten Atom genau, wie die einzelnen Theilchen (§. 66) zu den einfachen Atomen. Da die meisten organischen Radicale aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und dieselben die grösste Mannigfaltigkeit in ihren Eigenschaften besitzen, daher jedes Radical sich wie ein eigenthümliches organisches Element verhält, so ergibt sich, dass die Verschiedenheit dieser Radicale nicht durch Qualitätsverschiedenheit, sondern durch die Quantitäts- und Verdichtungsverhältnisse derselben Elemente bedingt wird. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Verschiedenheit der sogenannten Elemente weniger auf der Verschiedenheit der Materie, als auf den Quantitätsverhältnissen beruht, in welcher die einzelnen Theilchen desselben Grundstoffs sich zu einem einfachen Atome vereinigt haben. Der Unterschied zwischen Kalium und Natrium ist nicht grösser, als der zwischen Aethyl und Methyl. Das Aethyl enthält 9 und das Methyl 7 einfache Atome, und es wäre möglich, dass sich 40 Atome Wasserstoff zu einem Atom Kalium und 24 Atome zu einem chemisch nicht weiter theilbaren Atom Natrium verbunden hätten.

a. *Atomvolumen der organischen Verbindungen in fester und flüssiger Form.*

§. 69. *Atomvolumen der einfachen Atome.* In dem Folgenden ist

das Atomgewicht des Wasserstoffs	= 12,5	=	1
„ „ „ Kohlenstoffs	= 75,0	=	6
„ „ „ Stickstoffs	= 175,0	=	14
„ „ „ Sauerstoffs	= 100 —	=	8
„ „ „ Chlors	= 442,5	=	35,4

angenommen.

Wird

das Atomvolumen des Wasserstoffs	= 1	= 1 At. gesetzt, so ist		
„ „ „ Kohlenstoffs	= 3	= 1 „	= ½	Condensation
„ „ „ Stickstoffs	= 7	= 1 „	= ½	„
„ „ „ Sauerstoffs	= 4	= 1 „	= ½	„
„ „ „ Chlors	= 9	= 1 „	= ¼	„

Das Wasserstoffatom hat demnach bei korrespondirenden Temperaturen eine doppelt so grosse Ausdehnung als das Kohlen-, Stickstoff- und Sauerstoffatom und eine viermal so grosse als das Chloratom, d. h.

3 At.	Wasserstoff	nehmen	den	gleichen	Raum	ein	als	1	At.	Kohlenstoff,
7 „	„	„	„	„	„	„	„	1	„	Stickstoff,
4 „	„	„	„	„	„	„	„	1	„	Sauerstoff,
9 „	„	„	„	„	„	„	„	1	„	Chlor.

In den organischen Verbindungen ist im *Normalzustande* Atomgewicht von O = 100:

das Atomvolumen	Wasserstoff	= 44	= 1	At.
„ „	Kohlenstoff	= 132	= 1	„
„ „	Stickstoff	= 308	= 1	„
„ „	Sauerstoff	= 176	= 1	„
„ „	Chlor	= 385	= 1	„

Die *Condensationen*, welche das Atomvolumen *Wasserstoff* in seinen zusammengesetzten Atomen erleidet, sind:

3/4 oder Atomvolumen	= 33	= 1	At.	Wasserstoff
1/2 „ „	= 22	= 1	„	„
1/4 „ „	= 11	= 1	„	„

Die *Condensationen* des Atomvolumens von *Kohlenstoff* sind:

3/4 oder Atomvolumen	= 99	= 1	At.	Kohlenstoff
2/3 „ „	= 88	= 1	„	„
1/2 „ „	= 66	= 1	„	„
1/3 „ „	= 44	= 1	„	„
1/4 „ „	= 33	= 1	„	„

Die *Condensationen* für das Atomvolumen *Chlor* bestehen in:

3/4 oder Atomvolumen	= 288	= 1	At.	Chlor
2/3 „ „	= 256	= 1	„	„
1/2 „ „	= 192	= 1	„	„
1/3 „ „	= 128	= 1	„	„
1/4 „ „	= 96	= 1	„	„

Die Condensationen für die Atomvolumen von Stickstoff und Sauerstoff entsprechen genau den genannten von Wasserstoff, Kohlenstoff und Chlor.

Das Atomvolumen des Wassers ist = 112,5.

§. 70. *Atomvolumen der zusammengesetzten Atome.*

Die Atomvolumen der zusammengesetzten Atome entsprechen bei korrespondirenden Temperaturen den Atomvolumen, welche ihren einfachen Atomen zukommt, und zwar verbinden sich die einfachen Atome entweder ohne oder nach den genannten Condensationen.

So ist

im Methyl	C_2	H_3	das Vol. des zusammenges.	Wasserstoffatoms	= 3 .	44	= 132
„ Aethyl	C_4	H_5	„ „ „ „	„	= 5 .	22	= 110
„ Amyl	C_{10}	H_{11}	„ „ „ „	„	= 11 .	33	= 363
„ Methyl	C_2	H_3	„ „ „ „	Kohlenstoffatoms	= 2 .	132	= 264
„ Amyl	C_{10}	H_{11}	„ „ „ „	„	= 10 .	88	= 880
„ Benzoyl	C_{14}	H_5	„ „ „ „	„	= 14 .	66	= 924.

u. s. w.

§. 69. *Verbinden sich die zusammengesetzten Atome zu zusammengesetzten Radicalen, so erfolgt bei korrespondirenden Temperaturen die Verbindung ohne Condensation.*

1 Atomvolumen	Methyl	C_2	H_3	Me	= 2 . 132	+ 3 . 44	= 396
1 „	Aethyl	C_4	H_5	Ae	= 4 . 132	+ 5 . 22	= 638
1 „	Acetyl	C_4	H_3	Ac	= 3 . 132	+ 3 . 22	= 594
1 „	Amyl	C_{10}	H_{11}	Am	= 10 . 88	+ 11 . 33	= 1243
1 „	Valeryl	C_{10}	H_9	Va	= 10 . 88	+ 9 . 33	= 1177
1 „	Succyl	C_4	H_2	Su	= 4 . 88	+ 2 . 22	= 396
1 „	Benzoyl	C_{14}	H_5	Bz	= 14 . 66	+ 5 . 44	= 1144
1 „	Elayl	C_2	H_2	El	= 2 . 66	+ 2 . 11	= 154.

Wird das Atomvolumen des Acetyls von dem des Aethyls abgezogen, so bleibt 44. Ebenso ist das Atomvolumen des Formyls 44 Mal kleiner als das des Methyls, nämlich = 352. Es nimmt daher das Atom Wasserstoff, welches zurückbleibt, noch einen ebenso grossen Raum ein, als die 2 Atome Wasserstoff, welche bei der Bildung des Formyls aus Methyl ausgetreten sind.

Die genannten Radicale sind bis auf das Elayl nicht im isolirten Zustande bekannt. Die Grösse ihres Atomvolumens konnte daher nur aus ihren Verbindungen abgeleitet werden. Wie diess geschehen, ist weiter unten ausführlich entwickelt. An diese Radicale schliessen sich die Kohlenwasserstoffverbindungen an, welche sich im Pflanzenreiche vorfinden, wie Terpentinöl, Citronenöl, so wie diejenigen, welche durch trockene Destillation organischer Stoffe gebildet werden. Ist das spezifische Gewicht und das Atomgewicht einer organischen Verbindung bekannt, so wird durch Division des erstern in das letztere das Atomvolumen der Verbindung erhalten, und ebenso lässt sich durch Division des Atomvolumens in das Atomgewicht das spezifische Gewicht derselben bestimmen. So ist:

Atome.	Namen.	Formel.	Verbindungsverhältnisse nach den Volumen der Bestandtheile.	Atomvolumen der Verbindung		Spezifisches Gewicht.	
				berechnet.	gefunden.	berechnet.	gefunden.
1	Benzin	$C_{12}H_6$	12 . 88 + 6 . 22 =	1188	1150	0,85	0,85
1	Camphen	$C_{10}H_7$	10 . 66 + 7 . 44 =	964	975	0,868	0,860
1	Cedren	$C_{16}H_{12}$	16 . 66 + 12 . 22 =	1320	1368	0,98	0,984
1	Colophen	$C_{20}H_{16}$	20 . 66 + 16 . 33 =	1818	1808	0,94	0,940
1	Naphtalin	$C_{10}H_4$	10 . 66 + 4 . 22 =	748	760	1,06	1,048
1	Citronenöl	$C_{10}H_8$	10 . 88 + 8 . 22 =	1056	1012	0,86	0,844
1	Naphta	C_6H_5	6 . 88 + 5 . 33 =	693	680	0,720	0,758

Da, wie schon bemerkt wurde, die Ausdehnung der festen und flüssigen Stoffe durch die Wärme verschieden ist, so können die Resultate nur dann vollständig mit einander übereinstimmen, wenn das spezifische Gewicht bei solchen Temperaturen bestimmt wurde, bei welchen ihre Ausdehnungen correspondirend sind. *Kopp* hat gezeigt (Pogg. Annal. 55; 311), dass bei der Verbindung des Aethers mit Wasser zu Weingeist, die Volumen dieser Körper sich proportional sind, wenn dieselbe entweder bei dem Siedpunkte oder doch bei solchen Temperaturen mit einander verglichen werden, bei welchen sie gleiche Tension besitzen, d. h. bei welchen das Gas derselben einer gleichgrossen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält. Wie sich aus der Betrachtung der organischen Verbindungen in ihrem gasförmigen Zustande ergeben wird, stehen die Atomvolumen der Körper in fester und flüssiger Form in genauem Verhältniss zu ihrem Atomvolumgewichte im gasförmigen Zustande.

§. 72. Da sich bei der Bildung der zusammengesetzten Radicale die zusammengesetzten Atome ohne Condensation verbinden, und daher das Volumen des zusammengesetzten Radicals gleich dem Volumen der zusammengesetzten Atome ist, so ist, wenn das Volumen der letztern = 1 gesetzt wird, das Volumen des Radicals = 2, womit jedoch nur ausgedrückt werden soll, dass das Radical aus *einem* zusammengesetzten Atomvolumen Kohlenstoff + *einem* zusammengesetzten Atomvolumen Wasserstoff bestehe; die verschiedene Grösse, welche den zusammengesetzten Atomen zukommt, behalten sich demnach auch in den Verbindungen bei. Z. B.

1 Atomvolumen Methyl = 1 Vol. Kohlenstoff + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol.
1 „ Aethyl = 1 „ „ + 1 „ „ = 2 „
1 „ Acetyl = 1 „ „ + 1 „ „ = 2 „

überhaupt entspricht dann 1 Atomvolumen eines zusammengesetzten Radicals stets 2 Volumen.

§. 73. *Atomvolumen der Verbindungen der zusammengesetzten Radicale erster Ordnung.*

Verbindet sich 1 Atom eines zusammengesetzten Radicals mit 1, 2, 3 . . Atomen Sauerstoff oder Schwefel, so entspricht das Atomvolumen der Verbindung genau dem Atomvolumen des Radicals bei correspondirenden Temperaturen. Es findet demnach eine Condensation statt, welche dem Atomvolumen der in die Verbindung gegangenen Sauerstoff- oder Schwefelatome entspricht. Wird das Atomvolumen des zusammengesetzten Radicals = 2 Vol. gesetzt, so ist das Atomvolumen der Verbindung ebenfalls = 2 Volumen. Demnach ist:

1 Atvol. Methyloxyd	= (1 Atv. Me	396 + 1 Atv. O	176) =	396	= 2 Vol.
1 „ Aethyloxyd	= (1 „ Ae	638 + 1 „ „	176) =	638	= 2 „
1 „ Acetyloxyd	= (1 „ Ac	594 + 1 „ „	176) =	594	= 2 „
1 „ Essigsäure	= (1 „ „	594 + 3 „ „	3 . 176) =	594	= 2 „
1 „ Baldriansäure	= (1 „ Va	1177 + 3 „ „	3 . 176) =	1177	= 2 „
1 „ Schwefeläthyl	= (1 „ Ae	638 + 1 „ Schwefel)	=	638	= 2 „

u. s. w.

Verbindet sich 1 At. eines zusammengesetzten Radicals mit 1 At. Chlor, Brom oder Jod, so entspricht das Atomvolumen der Verbindung dem Atomvolumen des Radicals + dem Atomvolumen des Salzbilders. Wird das Atomvolumen des zusammengesetzten Radicals = 2 Vol. und das des Chlors ebenfalls = 2 Vol. gesetzt, so ist das Atomvolumen der Verbindung = 4 Vol.

1 Atvol. Chloräthyl	= (1 Atv. Ae 638 + 1 Atv. Chl 385)	= 1023	= 4 Vol.
1 „ Bromäthyl	= (1 „ Ae 638 + 1 „ Br 385)	= 1023	= 4 „
1 „ Chlormethyl	= (1 „ Me 396 + 1 „ Chl 385)	= 781	= 4 „

u. s. w.

Vereinigen sich aber 2, 3 . . . Atome Chlor mit 1 At. des zusammengesetzten Radicales, so condensiren sich die Volumen der Chloratome und die Summe der Chloratomvolumen entspricht dann dem Raume von 2 Vol. So ist:

1 At. dreifach Chloracetyl = (1 Atv. Ac 594 + 1 Atv. Chl = 385 + 2 . 128 = 641) = 1235 = 4 Vol.

1 At. dreifach Chlorformyl = (1 Atv. Fo 352 + 1 At. Chl = 385 + 2 . 128 = 641) = 1023 = 4 Vol.

u. s. w.

§. 74. *Atomvolumen der Verbindungen der zusammengesetzten Radicale zweiter Ordnung.*

a. *Hydrate der Säuren und Basen.*

Verbindet sich 1 At. wasserfreie Säure mit 1 At. Wasser zu Hydrat, so ist bei correspondirenden Temperaturen das Atom-

volumen der Verbindung gleich den Volumen der Bestandtheile. Wird das Atomvolumen der wasserfreien Säure oder Basis = 2 Vol. und das des Wassers ebenfalls = 2 Vol. gesetzt, so entspricht das Atomvolumen der Verbindung = 4 Vol. So ist:

1 Atvol. Weingeist = (1 Atv. Ae 638 + 1 Atv. H O 112) = 750 = 4 Vol.
1 „ Holzgeist = (1 „ Me 396 + 1 „ H O 112) = 508 = 4 „
1 „ Aldehyd = (1 „ Ac 594 + 1 „ H O 112) = 706 = 4 „
1 „ Essigsäurehydrat = (1 Atv. $Ac\,O_3$ 594 + 1 Atv. H O 112) = 706 = 4 Vol.
1 „ Baldriansäurehydrat = 1 Atv. $Va\,O_3$ 1177 + 1 Atv. H O 112) = 1189 = 4 Vol.

u. s. w.

b. *Verbindungen der organischen Basen mit den organischen Säuren.*

Verbindet sich 1 At. einer organischen Basis mit 1 At. einer organischen Säure, so entspricht bei correspondirenden Temperaturen das Atomvolumen der Verbindung genau dem Atomvolumen der Bestandtheile und ist = 4 Vol. Z. B.

1 Atvol. essigsaures Aethyloxyd = (1 Atv. Ae O 638 + 1 Atv. $Ac\,O_3$ 594) = 1232 = 4 Vol.
1 „ „ Methyloxyd = (1 Atv. Me O 396 + 1 „ $Ac\,O_3$ 594) = 990 = 4 Vol.
1 „ baldriansaures Aethyloxyd = (1 Atv. Ae O 638 + 1 „ $Va\,O_3$ 1177) = 1815 = 4 Vol.
1 „ „ Methyloxyd = (1 Atv. Me O 396 + 1 „ $Va\,O_3$ 1177) = 1573 = 4 Vol.

u. s. w.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen und berechneten Resultate einer Anzahl Verbindungen erster und zweiter Ordnung zusammengestellt, jedoch wurde auf correspondirende Temperaturen keine Rücksicht genommen, woraus sich die kleinen Abweichungen in den gefundenen und berechneten Resultaten erklären. Die berechneten Resultate sind unter sich correspondirend. Aus den Atomvolumen der Hydrate der Säuren ergibt sich, dass dieselben chemisch gebundenes Wasser enthalten, und nicht Verbindungen eines ternären Sauerstoff-haltigen Radicals mit Wasserstoff sind.

Atomvolumen.	Namen der Verbindung.	Zeichen und Verbindungsverhältnisse nach Volumen. Vol.	Vol.	Volumenzahl der Verbindung.	Atomvolumen der Bestandtheile.	
1	Aethyloxyd	2 Ae	1 O	2	638	0
1	Methyloxyd	2 Me	1 O	2	396	0
1	Amyloxyd	2 Am	1 O	2	1243	0
1	Acetyloxyd	2 Ac	1 O	2	594	0
1	Essigsäure	2 Ac	3 O	2	594	0
1	Formyloxyd	2 Fo	1 O	2	352	0
1	Ameisensäure	2 Fo	3 O	2	352	0
1	Valeryloxyd	2 Va	1 O	2	1177	0
1	Baldriansäure	2 Va	3 O	2	1177	0
1	Buttersäure	2 Bu	3 O	2	933	0
1	Bernsteinsäure	2 Su	3 O	2	396	0
1	Benzoesäure	2 Bz	3 O	2	1144	0
1	Schwefeläthyl	2 Ae	$^1/_3$ S	2	638	0
1	Chloräthyl	2 Ae	2 Chl	4	638	385
1	Jodäthyl	2 Ae	2 Jd	4	638	385
1	Weingeist	2 Ae O	2 H O	4	638	112
1	Holzgeist	2 Me O	2 H O	4	396	112
1	Amyloxydhydrat	2 Am O	2 H O	4	1243	112
1	Aldehyd	2 Ac O	2 H O	4	594	112
1	Essigsäurehydrat	2 Ac O_3	2 H O	4	594	112
1	Ameisensäurehydrat	2 Fo O_3	2 H O	4	352	112
1	Baldriansäurehydrat	2 Va O_3	2 H O	4	1177	112
1	Buttersäurehydrat	2 Bu O_3	2 H O	4	935	112
1	Bernsteinsäurehydrat	2 Su O_3	2 H O	4	396	112
1	Benzoesäurehydrat	2 Bz O_3	2 H O	4	1144	112
1	essigsaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Ac O_3	4	638	594
1	ameisensaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Fo O_3	4	638	352
1	baldriansaures ,,	2 Ae O	2 Va O_3	4	638	1177
1	buttersaures ,,	2 Ae O	2 Bu O_3	4	638	935
1	bernsteinsaures ,,	2 Ae O	2 Su O_3	4	638	396
1	benzoesaures ,,	2 Ae O	2 Bz O_3	4	638	1144
1	essigsaures Methyloxyd	2 Me O	2 Ac O_3	4	396	594
1	baldriansaures ,,	2 Me O	2 Va O_3	4	396	1177
1	buttersaures ,,	2 Me O	2 Va O_3	4	396	935
1	bernsteinsaures ,,	2 Me O	2 Su O_3	4	396	396
1	benzoesaures ,,	2 Me O	2 Bz O_3	4	396	1144
1	essigsaures Amyloxyd	2 Am O	2 Ac O_3	4	1243	594
1	ameisensaures ,,	2 Am O	2 Fo O_3	4	1243	352
1	Mercaptan	2 Ae $S^1/_3$	2 H $S^1/_3$	4	638	240
1	Methylmercaptan	2 Me $S^1/_3$	2 H $S^1/_3$	4	396	240
1	Amylmercaptan	2 Am $S^1/_3$	2 H $S^1/_3$	4	1243	240
1	Chlorelayl	2 El	2 Chl	4	184	385
1	dreifach Chlorformyl	2 Fo	6 Chl	4	352	385 + 2 . 128
1	dreifach Chloracetyl	2 Ac	6 Chl	4	594	385 + 2 . 128
1	C_4 Chl_4 Regnault	2 C_2	8 Chl	4	528	385 + 128 + 2 . 64
1	Chloral C_4 H O_2 + Chl_3	2 C_4 H O_2	6 Chl	4	572	385 + 2 . 128

Atomvolumen der Verbindung.		Spezifisches Gewicht.		Atomgewicht. O = 100.
berechnet.	gefunden.	berechnet.	gefunden.	
638	647 bei 16°	0,724		462,5
396		0,726		287,5
1243		0,794		987,0
594	592	0,736		437,0
594	592	1,073		637,5
352	355	0,745		262,5
352	355	1,312		462,5
1177	1179	0,809		962,5
1177	1179	0,989		1164,5
935	925	1,005		987,5
396	412	1,517		625,0
1144	1139	1,240		1412,5
638	683 bei 20°	0,881	0, 825 bei 20°	562,5
1018	1040 „ 12°	0,789	0, 774 „ 22°	804,5
1018	1013 „ 22°	1,900	1,9206 „ 22°	1934,5
750	739 „ 20°	0,780	0, 780 „ 78°	575,0
508	501 „ 20°	0,800	0, 798 „ 20°	400,0
1355		0,811		1099,5
706	696 „ 18°	0,778	0, 790 „ 18°	549,5
706	704	1,026	1, 063	637,5
464	467	1,240	1, 230	575,0
1289	1340	0,989	0, 937	1275,0
1047	1180	1,010	0, 963	1050,0
508	509	1,452	1, 450	737,5
1256		1,214		1525,0
1232	1236	0,892	0, 898	1100,0
990	1014	0,934	0, 912	925,0
1815	1817	0,890	0, 894	1625,0
1573		0,921	0, 921	1450,0
1034	1050	1,051	1, 036 bei 15°	1087,5
1782	1777	1,052	1, 053	1875,0
990	1000	0,934	0, 919 „ 22°	925,0
1573		0,921		1450,0
1331		0,958		1275,0
792		1,151		912,0
1540	1545	1,104	1, 100	1700,0
1837		0,884		1624,5
1595		0,909		1449,5
878	931	0,883	0, 835 bei 21°	775,0
636		0,943		600,0
1483	1562	0,876	0, 835	1300,0
534	525	1,155	1, 174	617
993	1008	1,506	1, 480 „ 18°	1498,5
1235	1214	1,400	1, 372	1665,5
1169	1195	1,630	1, 600	2068,0
1213	1226	1,519	1, 502	1838,5

Die Tabelle stützt sich auf folgende Berechnungen:

Chloräthyl Ae Chl. Das spezifische Gewicht des Chloräthyls ist nach *Thenard* bei 8° = 0,774 und sein Atomgewicht = 805 (Berzelius Lehrbuch 8. 279), folglich

$$\frac{805}{0{,}774} = 1040 \text{ Atomvolumen des Chloräthyls.}$$

			gefunden.
1040 — 385 = 655	„	„ Aethyls.	638

Ebenso ist nach *Gay-Lussac* das zpezifische Gewicht des *Jodäthyls* bei 22°,3 = 1,9206 folgendes:

$$\frac{1947}{1{,}9206} = 1013 \text{ Atomvolumen des Jodäthyls.}$$

1013 — 385 = 626 „ „ Aethyls.

Die Angaben über die spezifischen Gewichte des Chloräthyls sind *sehr* abweichend. Die *Gay-Lussac*'sche Bestimmung ist daher vorzuziehen.

Weingeist und *Aether*. Nach *Gay-Lussac's* Bestimmungen stehen Aether, Wasser und Weingeist in Beziehung auf ihre Siedpunkte, spezifischen Gewichte und Atomvolumen in folgendem Verhältniss.

	Siedpunkt.	spezif. Gewicht.	Atomvolumen.
Wasser	100°,00	0,96064	117
Aether	35°,60	0,69739	663
Weingeist	78°,41	0,77369	780.

Ferner sind correspondirende Temperaturen für die 3 Flüssigkeiten:

		Atomvolumen.
Wasser	77°	115
Aether	16°	647
Weingeist	57°	762.

Das Atomvolumen des Aethers ist also gleich dem Atomvolumen des Aethyls, es muss demnach bei der Verbindung des Aethyls mit Sauerstoff eine Condensation = dem Vol. des Sauerstoffatoms eingetreten sein.

Ferner ist

						berechnet.
1	Atomvolumen Aether	= 663 bei	35° und	= 647 bei	16°	
+ 1	„ Wasser	= 117 „	100° „	= 115 „	77°	
= 1	„ Weingeist	= 779 „	78° „	= 762 „	57°	780 und 762.

In der Tabelle ist das Atomvolumen des Weingeistes zu 750 angegeben, was von der niedrigern Temperatur herrührt, auf welche sich die letztere Zahl bezieht.

Leider fehlen bei den andern organischen Verbindungen, welche flüchtig sind, Angaben über die Spannkräfte ihrer Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen. Da die Ausdehnung durch die Wärme bei den verschiedenartigen Körpern modificirt wird durch die verschiedene Anziehung, welche die festen Atomtheile gegen einander ausüben, so

müssen natürlich eine Menge von Anomalien auftreten; ja selbst im gasförmigen Zustande tritt die Gesetzmässigkeit in ihren Verhältnissen erst dann ein, wenn die Anziehungskraft der Atome durch die Wärme gänzlich überwunden ist, d. h. wenn sie über die Temperatur hinaus erhitzt sind, bei welchen sie sich gebildet haben (§. 74).

Die folgenden Berechnungen können daher nur annähernde Resultate geben; sie reichen jedoch hin, um die Richtigkeit der aufgestellten Gesetze zu beweisen.

Aldehyd Ac O, H O. Siedet nach *Liebig* bei 21,8°, und sein spezifisches Gewicht ist bei 18° = 0,790, folglich

$$\frac{550}{0{,}790} = 696 \text{ Atomvolumen des Aldehyds} \qquad \text{berechnet. } 706.$$

	Atomvolumen.	berechnet.
1 At. Aldehyd	696	706
— 1 „ Wasser	112	112
= 1 „ Acetyloxyd	584	594

Das Atomvolumen des Hydrats der *Essigsäure* Ac O_3, H O ist:

	Atomvol.	berechnet.
$\frac{637}{1{,}063}$	= 704	706
1 At. Essigsäurehydrat	= 704	706
— 1 „ Wasser	= 112	112
= 1 „ wasserfr. Essigsäure	= 592	594

Demnach ist das Atomvolumen des Aldehyds und des Hydrats der Essigsäure ganz gleich, woraus von selbst folgt, dass auch Acetyloxyd und wasserfreie Essigsäure gleiches Volumen haben müssen. Die Berechnung für Acetyl gibt auch 594; bei der Verbindung desselben mit O und O_3 ist also eine Verdichtung eingetreten, welche genau den Volumen des Sauerstoffs entspricht.

Holzgeist Me O, H O.

	Atomvol.	berechnet.
Atomvolumen = $\frac{400}{0{,}798}$	= 501	508
1 At. Holzgeist	= 501	508 bei 20°
— 1 „ Wasser	= 112	
= 1 „ Methyloxyd	389	396 „ 20°

Essigsaures Aethyloxyd Ae O, Ac O_3.

Atomvolumen = $\frac{1100}{0{,}890}$	= 1236	1232
1 At. essigsaures Aethyloxyd	= 1236	1232
— 1 „ wasserfreie Essigsäure	= 594	
= 1 „ Aethyloxyd	642	640.

Essigsaures Methyloxyd Me O, Ac O_3.

		Atomvol.	berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{925}{0,912}$	= 1007	990 bei 22°
1 At. essigsaures Methyloxyd		= 1007	990
— 1 „ Methyloxyd		= 389	
= 1 „ wasserfreie Essigsäure		= 618	594

Ameisensaures Aethyloxyd Ae O, Fo O_3.

Atomvolumen	$= \frac{925}{0,912}$	= 1014	990
1 At. ameisensaures Aethyloxyd		= 1014	990
— 1 „ Aethyloxyd		= 638	
= 1 „ wasserfreie Ameisensäure		= 376	352

Nun besteht:

ameisensaures Aethyloxyd aus $C_4 H_5 O + C_2 H_3 O_3 = C_6 H_6 O_4$,
essigsaures Methyloxyd „ $C_2 H_3 O + C_2 H_3 O_3 = C_6 H_6 O_4$,

und ebenso ist das Atomvolumen der Verbindung vollkommen gleich.

Ameisensäurehydrat Fo O_3, H O.

		Atomvol.	berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{575}{1,230}$	= 467	464

Baldriansaures Aethyloxyd Ae O, Va O_3.

Atomvolumen	$= \frac{1625}{0,894}$	= 1817	1815
1 At. baldriansaures Aethyloxyd		= 1817	
— 1 „ Aethyloxyd		= 638	
= 1 „ wasserfreie Baldriansäure		= 1179	1177

Baldriansäurehydrat Va O_3, H O.

Atomvolumen	$= \frac{1275}{0,937}$	= 1340	1289
1 At. Baldriansäurehydrat		= 1340	
— 1 „ Wasser		= 112	
= 1 „ wasserfreie Baldriansäure		= 1228	1177

Buttersaures Aethyloxyd Ae O, Bu O_3.

Atomvolumen	$= \frac{1450}{0,921}$	= 1573	1573
1 At. buttersaures Aethyloxyd		= 1573	
— 1 „ Methyloxyd		= 638	
= 1 „ wasserfreie Buttersäure		= 935	
+ 1 „ Wasser		= 112	
= 1 „ Buttersäurehydrat		= 1047	1047

Buttersäurehydrat $Bu\,O_3$, H O.

		Atomvol.	berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{1050}{0,963}$	= 1180	

Bernsteinsaures Aethyloxyd Ae O, $Su\,O_3$.

Atomvolumen	$= \frac{1087}{1,036}$	= 1050	1034
1 At.	bernsteinsaures Aethyloxyd	= 1050	
— 1 „	Aethyloxyd	= 638	
= 1 „	wasserfreie Bernsteinsäure	= 412	396
+ 1 „	Wasser	= 112	
= 1 „	Bernsteinsäurehydrat	= 524	508

Bernsteinsäurehydrat $Su\,O_3$, H O.

Atomvolumen	$= \frac{737,5}{1,45}$	= 509	508

Benzoesaures Aethyloxyd Ae O, $Bz\,O_3$.

Atomvolumen	$= \frac{1875}{1,0539}$	= 1779	1782
1 At.	benzoesaures Aethyloxyd	= 1779	
— 1 „	Aethyloxyd	= 638	
= 1 „	wasserfreie Benzoesäure	= 1141	1144
+ 1 „	Wasser	= 112	
= 1 „	Benzoesäurehydrat	= 1253	1256

Benzoesaures Methyloxyd Me O, $Bz\,O_3$.

Atomvolumen	$= \frac{1700}{1,100}$	= 1545	1540
1 At.	benzoesaures Methyloxyd	= 1545	
— 1 „	Methyloxyd	= 396	
= 1 „	wasserfreie Benzoesäure	= 1149	
+ 1 „	Wasser	= 112	
= 1 „	Benzoesäurehydrat	= 1261	1256

Chlorelayl El Chl.

Atomvolumen	$= \frac{617}{1,174}$	= 525	
1 At.	Chlorelayl	= 525	
— 1 „	Chlor	= 385	
= 1 „	Elayl	140	154

Zweifach Chlorelayl **El Chl_2.**

Atomvolumen.

$$\text{Atomvolumen} = \frac{1060}{1,344} = 789$$

1 At. zweifach Chlorelayl	= 789	
— 1 „ Elayl	= 154	1 $^2/_3$
= 2 „ Chlor	= 635 = 385 + 256 = 641.	

Dreifach Chlorformyl **Fo Chl_3.**

$$\text{Atomvolumen} = \frac{1491}{1,480} = 1008$$

1 At. dreifach Chlorformyl	= 1008	
— 1 „ Formyl	= 552	1 $^1/_3$
= 3 „ Chlor	= 656 = 385 + 2 . 128 = 641.	

Dreifach Chloracetyl **Ac Chl_3.**

$$\text{Atomvolumen} = \frac{1665}{1,372} = 1214$$

1 At. dreifach Chloracetyl	= 1214
— 1 „ Acetyl	= 594
= 3 „ Chlor	= 620 = 385 + 2 . 128 = 641.

Chloral **$C_4 HO_2 Chl_3$.**

$$\text{Atomvolumen} = \frac{1841}{1,841} = 1226$$

— (C_4 = 4 . 132 + H = 44)	= 572
= 3 At. Chlor	= 654 = 385 + 2 . 128 = 641.

Regnaults-Verbindung **= $C_4 Chl_4$.**

$$\text{Atomvolumen} = \frac{2068}{1,600} = 1195$$

— 1 At. C_4 = 4 . 132	= 528
= 4 „ Chlor	= 667 = 385 + 128 + 2 . 64 = 641.

Aus der Betrachtung dieser Chlorverbindung ergibt sich, dass 2, 3 und 4 At. Chlor in den Verbindungen ein und denselben Raum einnehmen, welcher stets 2 Vol. entspricht, daher diese Verbindungen alle = 4 Vol. sind. Im Chloral verschwindet der Sauerstoff.

Schwefelaethyl **Ae S.**

Atomvolumen.

$$\text{Atomvolumen} = \frac{564}{0,825} = 683$$

1 At. Schwefelaethyl	= 683
+ 1 „ Schwefelwasserstoff	= 240
= 1 „ Mercaptan	= 923

Mercaptan.

				Atomvol.
Atomvolumen	=	$\frac{7774}{0,835}$	=	931

Amylmercaptan Am S, H S.

Atomvolumen $= \frac{1304}{0,835} = 1322$ gefunden 1243.

Ich lasse noch die Bestimmung des Atomvolumens einiger Verbindungen folgen, welche in der Tabelle S. 100 nicht angegeben sind:

Kleesaures Aethyloxyd Ae O, $C_2 O_3$ (*Dumas u. Boullay*).

							berechnet.
	Atomvolumen			= $\frac{912,5}{1,0929}$	=	834	836
				$^3/_4$			
	„	von	C_2	= 2 . 99	=	198	
	„	„	O_3		=	0	
	„	„	$C_2 O_3$		=	198	
+	„	„	Ae O		=	638	
=	„	„	Ae O, $C_2 O_3$		=	836	

Kohlensaures Aethyloxyd Ae O, $C O_2$ (*Ettling*).

	Atomvolumen			= $\frac{737,5}{0,975}$	=	756	756
				$^3/_4$			
	„	von	O_2	= 2 . 59	=	118	
	„	„	C		=	0	
	„	„	$C O_2$		=	118	
+	„	„	Ae O		=	638	
=	„	„	Ae O, $C O_2$		=	756	

2 Mass Sauerstoffgas gibt 2 Mass Kohlensäuregas; es entspricht daher das Volumen des Kohlensäuregases genau dem des Sauerstoffgases; das gleiche Verhältniss findet sich daher auch in der flüssigen Kohlensäure; das Volumen der Kleesäure hingegen ist gleich dem des Kohlenstoffs.

Weinsäurehydrat $C_4 H_2 O_5$, HO. Spezifisches Gewicht 1,75 (*Richter*).

							berechnet.
	Atomvolumen			= $\frac{937}{1,75}$	=	535	530
				$^3/_4$			
	„	von	C_4	= 4 . 99	=	396	
	„	„	H_2	= 2 . 11	=	22	
	„	„	O_5		=	0	
	„	„	$C_4 H_2 O_5$		=	418	
+	„	„	H O		=	112	
=	„	„	$C_4 H_2 O_5$, H O		=	530	

Korksaures Aethyloxyd Ae O, $C_8 H_6 O_3$ *(Laurent)*.

						berechnet.
	Atomvolumen			$= \frac{1437}{1,003}$	= 1433	1430
	„	von	C_8	$= 8 \cdot 66$ (½)	= 528	
	„	„	H_6	$= 6 \cdot 44$	= 264	
	„	„	O_3		= 0	
	„	„	$C_8 H_6 O_3$		= 792	
+	„	„	Ae O		= 638	
=	„	„	Ae O, $C_8 H_6 O_3$		= 1430	

Oenanthsaures Aethyloxyd Ae O, $C_{14} H_{13} O_2$ *(Liebig)*.

	Atomvolumen			$= \frac{1874}{0,862}$	= 2174	2134
	„	von	C_{14}	$= 14 \cdot 66$	= 924	
	„	„	H_{13}	$= 13 \cdot 44$	= 572	
	„	„	O_2		= 0	
	„	„	$C_{14} H_{13} O_2$		= 1496	
+	„	„	Ae O		= 638	
=	„	„	Ae O, $C_{14} H_{13} O_2$		= 2134	

Camphersaures Aethyloxyd Ae O, $C_{10} H_7 O_3$ *(Malaguti)*.

	Atomvolumen			$= \frac{1600}{1,029}$	= 1555	1606
	„	von	C_{10}	$= 10 \cdot 66$	= 660	
	„	„	H_7	$= 7 \cdot 44$	= 308	
	„	„	O_3		= 0	
	„	„	$C_{10} H_7 O_3$		= 968	
+	„	„	Ae O		= 638	
=	„	„	Ae O, $C_{10} H_7 O_3$		= 1606	

Die Radicale der Korksäure, Oenanthsäure und Camphersäure enthalten daher die Kohlen- und Wasserstoffatome in der gleichen Condensation, wie das Benzoyl in der Benzoesäure.

Brenzschleimsaures Aethyloxyd Ae O, $C_{10} H_3 O_5$ *(Malaguti)*.

						berechnet.
	Atomvolumen			$= \frac{1750}{1,297}$	= 1384	1364
	„	von	C_{10}	$= 10 \cdot 66$	= 660	
	„	„	H_3	$= 3 \cdot 22$	= 66	
	„	„	O_5		= 0	
	„	„	$C_{10} H_3 O_5$		= 726	
+	„	„	Ae O		= 638	
=	„	„	Ae O, $C_{10} H_3 O_5$		= 1364	

Oeliaures Aethyloxyd Ae O, $C_{44}\ H_{39}\ O_4$ (*Laurent*).

						berechnet.
	Atomvolumen			$= \frac{4649}{0,871}$	= 5337	5368
	"	von	C_{44}	= 44 . 88	= 3872	
	"	"	H_{39}	= 39 . 22	= 858	
	"	"	O_4		= 0	
	"	"	$C_{44}\ H_{39}\ O_4$		= 4730	
+	"	"	Ae O		= 638	
=	"	"	Ae O, $C_{44}\ H_{39}\ O_4$		= 5368	

Schleimsaures Aethyloxyd Ae O, $C_6\ H_4\ O_7$ (*Malaguti*).

	Atomvolumen			$= \frac{1662}{1,32}$	= 1260	1254
	"	von	C_6	= 6 . 88	= 528	
	"	"	H_4	= 4 . 22	= 88	
	"	"	O_7		= 0	
	"	"	$C_6\ H_4\ O_7$		= 616	
+	"	"	Ae O		= 638	
=	"	"	Ae O, $C_6\ H_4\ O_7$		= 1254	

Die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle des schleimsauren Aethyloxyds besitzen ein spezifisches Gewicht von 1,17. Von diesen Krystallen ist daher das:

					berechnet.
Atomvolumen			$= \frac{1662}{1,17}$	= 1410	1408
			$^3/_4$		
"	von	C_6	= 6 . 99	= 594	
"	"	H_4	= 4 . 44	= 176	
"	"	O_7		= 0	
"	"	$C_6\ H_4\ O_7$		= 770	
"	"	Ae O		= 638	
"	"	Ae O, $C_6\ H_4\ O_7$		= 1408	

Die Isomerie liegt daher in den verschiedenen Atomvolumen des Radicals.

Ueberchlorsaurer Essigäther $C_4\ Chl_5\ O,\ C_4\ Chl_3\ O_3$. *Leblanc.*

Leblanc (Compt. rendus 17; 1175) erhielt durch Einwirkung des Chlors auf essigsaures Aethyloxyd als Endprodukt eine Verbindung $= C_8\ Chl_8\ O_4$ von 1,79 spez. Gewicht bei 25°. In dieser Verbindung, welche *Leblanc*, als Anhänger der *Dumas*'schen Substitutionstheorie, überchlorsauren Essigäther genannt hat, ist also sämmtlicher Wasserstoff im Aethyloxyd und in der Essigsäure durch Chlor ersetzt. Aus $C_4\ H_5\ O,\ C_4\ H_3\ O_3$ ist entstanden $C_4\ Chl_5\ O,\ C_4\ Chl_3\ O_3$.

Sowohl im Aethyl als Acetyl ist das Volumen des Kohlenstoffatoms 132. Das Atomvolumen des überchlorsauren Aethers ist:

$$\frac{4540}{1,79} = 2530 \qquad \text{berechnet. } 2530$$

Die Rechnung nach den §. 73 aufgestellten Gesetze gibt folgendes Resultat für die Verbindung C_4 Chl_5 O:

Atomvolumen	von	C_4	$= 4 . 132$	$= 528$
„	„	Chl_5	$= 385 + 2 . 128 + 2 . 96$ (⅓ , ¼)	$= 833$
„	„	O		$= 0$
„	„	C_4 Chl_5 O		$= 1361$

Das berechnete Resultat für C_4 Chl_3 O_3 ist:

Atomvolumen	von	C_4	$= 4 . 132$	$= 528$
„	„	Chl_3	$= 385 + 2 . 128$	$= 641$
„	„	O_3		$= 0$
„	„	C_4 Chl_3 O_3		$= 1169$

Nun ist $1361 + 1169 = 2530$.

Diese Beispiele mögen hinreichen, um die Richtigkeit der aufgestellten Gesetze ausser Zweifel zu setzen (man vergl. auch §. 123).

b. *Atomvolumen der Körper im gasförmigen Zustande.*

§. 75. Bei dem Uebergang der einfachen Atome und ihrer Verbindungen in den gasförmigen Zustand vermehrt sich die Wärmehülle um den festen Atomtheil. Bei den chemisch nicht mit einander verbundenen Atomen wird, indem sich die festen Theile der Atome von einander entfernen, die wechselseitige Attraction derselben immer mehr und mehr geschwächt und zuletzt gänzlich überwunden; bei den chemisch zusammengesetzten Atomen und bei den chemischen Verbindungen derselben vergrössert sich die Wärmehülle um das zusammengesetzte Atom, ohne eine Trennung der einzelnen Atome zu bewirken, und jedes einzelne Gastheilchen besitzt daher alle Eigenschaften des zusammengesetzten Atoms. Das normale Verhalten der gasförmigen Körper in ihren physikalischen Eigenschaften tritt erst hervor, wenn sie über die Temperatur hinaus erhitzt werden, bei welchen sie sich gebildet, weil erst dann die wechselseitige Attraction der einzelnen Atomtheile ganz überwunden ist. Nähern sich daher die Gase der Temperatur, bei welcher sie in den flüssigen Zustand übergehen, so treten Anomalien ein, weil nun die wechselseitige Attraction der Atome zu wirken beginnt.

§. 76. Auf den Raum, den die Atome in ihrem Gaszustande einnehmen, haben die verschiedenen Gewichte und das verschiedene Volumen derselben in ihrem festen oder flüssigen Zustande keinen Einfluss. So ist der Raum, den 1 At. Wasserstoff

in seinem Gaszustande einnimmt, bei gleichem Luftdruck und Thermometerstand genau so gross, als der, welchen das Gas von 1 Atom Chlor einnimmt, obgleich das Chloratom 35 Mal so schwer und 9 Mal so gross ist, als das Wasserstoffatom. Jedoch zeigen sich auch hier wieder dieselben bestimmten Verhältnisse, wie bei den flüssigen und festen Atomen. So ist der Raum, den 1 At. Sauerstoffgas einnimmt, nur halb so gross, als der von 1 At. Wasserstoffgas, und der Raum, den 1 At. Schwefel in seinem gasförmigen Zustand einnimmt, nur $\frac{1}{3}$ so gross, als der des Wasserstoffatomgases.

§. 77. *Atomvolumen der einfachen Atomgase.*

Wird

der	Raum,	den	das	Sauerstoffgasatom	einnimmt,	= 1 gesetzt, so ist
„	„	„	„	Wasserstoffgasatom	„	= 2
„	„	„	„	Schwefelgasatom	„	= $\frac{1}{3}$

u. s. w., wenn die Gase bei gleichem Barometer- und Thermometerstand mit einander verglichen werden. Wird die

Wärmequantität	in 1	At.	Sauerstoffgas	= 1 gesetzt, so ist die
„	„ 1	„	Wasserstoffgas	= 2,
„	„ 1	„	Schwefelgas	= $\frac{1}{3}$,

und wird das Atomgewicht des Gases mit seinem spezifischen Gewicht dividirt, so wird das Atomvolumen desselben erhalten. Die einfachen Gase zerfallen daher in verschiedene Klassen, je nachdem 1 Vol. derselben $\frac{1}{2}$, 1, 2 oder 3 Atomen entspricht. So ist:

1	Volumen	Sauerstoffgas	= 1	Atom.
1	„	Phosphorgas	= 1	„
2	„	Wasserstoffgas	= 1	„
2	„	Stickstoffgas	= 1	„
2	„	Chlorgas	= 1	„
$\frac{1}{3}$	„	Schwefelgas	= 1	„

und demnach entspricht:

1	Atomvolumen	Sauerstoffgas	= 1	Volumen.
1	„	Phosphorgas	= 1	„
1	„	Wasserstoffgas	= 2	„
1	„	Chlorgas	= 2	„
1	„	Schwefelgas	= $\frac{1}{3}$	„

Daher ist:

das	Gewicht	von	1	Atvol.	Sauerstoffgas	= 1	Mal	dem	spez.	Gewicht
„	„	„	1	„	Wasserstoffgas	= 2	„	„	„	„
„	„	„	1	„	Stickstoffgas	= 2	„	„	„	„
„	„	„	1	„	Chlorgas	= 2	„	„	„	„
„	„	„	1	„	Schwefelgas	= $\frac{1}{3}$	„	„	„	„

oder Luft = 1,000:

	Gewicht des Atomvolumens.		spezifisches Gewicht.
Sauerstoffgas	1,1093	=	1,1093
Wasserstoffgas	0,1386	= 2	. 0,0693
Chlorgas	4,8800	= 2	. 2,4400
Schwefelgas	2,2140	= 1/3	. 6,6420.

§. 78. Obgleich noch nicht alle festen Körper im gasförmigen Zustande bekannt sind, so lässt sich doch mit Gewissheit annehmen, dass bei allen Stoffen in ihrem gasförmigen Zustande das gleiche Verhältniss zwischen spezifischem Gewicht und Volumen statt findet. Die Ausdehnung des Gases bleibt bei den einfachen Atomen willkürlicher Annahme überlassen. Bei den chemischen Verbindungen hingegen lässt sich aus dem Atomvolumen derselben in flüssiger oder fester Gestalt das Atomvolumen im gasförmigen Zustande bestimmen. Geben nicht flüchtige einfache Stoffe mit gasförmigen Körpern gasförmige Verbindungen, so lässt sich das spezifische Gewicht ihrer Gase aus dem spezifischen Gewicht der Verbindungen, wenn das spezifische Gewicht des gasförmigen Bestandtheils derselben bekannt ist, hypothetisch berechnen. Wird angenommen, a) das Kohlenoxyd bestehe aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff und b) das Kohlengas sei ein Gas mit einfacher Ausdehnung, so muss das spezifische Gewicht des Kohlengases zu dem des Sauerstoffgases in dem Verhältniss ihrer Atomgewichte stehen.

$$100 : 75 = 1,1093 : 0,8363.$$

Demnach ist das Atomvolumen und das spezifische Gewicht des Kohlengases = 0,8363 = 1 Atom.

§. 79. *Atomvolumen der zusammengesetzten Atomgase. Sämmtlichen zusammengesetzten Atomen, mag die Anzahl der einfachen Atome, aus welchen sie bestehen, gross oder klein sein, kommt in ihrem gasförmigen Zustande dieselbe Ausdehnung zu, welche ihre einfachen Atome besitzen. Das Gewicht der Atomvolumen der zusammengesetzten Atomgase steht in geradem Verhältnisse zu dem Gewicht der einfachen Atomvolumengase, aus welchen das zusammengesetzte Atomgas besteht.*

Da die zusammengesetzten Atome in allen Verbindungen, die sie bilden, ganz die Rolle eines Elementaratoms übernehmen, so versteht es sich von selbst, dass sie sich auch gegen die Wärme wie die einfachen Atome verhalten müssen.

Demnach entspricht das Atomvolumen eines zusammengesetzten Atoms Wasserstoffgas, mag dasselbe aus 2 oder 50 einzelnen

Wasserstoffatomen bestehen, immer 2 Volumen, und das Atomvolumen eines zusammengesetzten Atoms Kohlenstoffgas stets 1 Volumen. So ist

im Methyl C_2 H_3 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Wasserstoffatomgas.
= 3 . 0,1386 = 0,3858 = 2 Vol.
im Aethyl C_4 H_5 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Wasserstoffatomgas.
= 5 . 0,1386 = 0,6930 = 2 Vol.
im Amyl $C_{10}H_{11}$ das Atomvolumengewicht des zusammenges. Wasserstoffatomgas.
= 11 . 0,1386 = 1,5246 = 2 Vol.
im Acetyl C_4 H_3 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Wasserstoffatomgas.
= 4 . 0,1386 = 0,3858 = 2 Vol.
im Methyl C_2 H_3 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Kohlenstoffatomgas.
= 2 . 0,8360 = 1,6720 = 1 Vol.
im Aethyl C_4 H_5 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Kohlenstoffatomgas.
= 5 . 0,8360 = 3,3440 = 1 Vol.
im Amyl C_{10} H_{11} das Atomvolumengewicht des zusammenges. Kohlenstoffatomgas.
= 11 . 0,8360 = 8,3600 = 1 Vol.
im Acetyl C_4 H_3 das Atomvolumengewicht des zusammenges. Kohlenstoffatomgas.
= 3 . 0,8360 = 2,5080 = 1 Vol.
u. s. w.

§. 80. *Atomvolumen der zusammengesetzten Radicalgase.*

Wie aus §. 72 hervorgeht, entspricht das Atomvolumen des zusammengesetzten, aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden, Radicals = 2 Vol. Da nun nach §. 76 auf den Raum, den die Körper im gasförmigen Zustande einnehmen, die verschiedene Schwere und Grösse derselben in ihrer festen und flüssigen Form nicht influirt, so folgt, *dass die Anzahl der Volumgase, welche sich bilden, genau der Anzahl Volumen entsprechen, welche die Verbindung in flüssiger oder fester Form enthält,* ganz unabhängig von der Grösse des festen oder flüssigen Volumens. So entspricht 1 Atomvolumen flüssiges Methyl = 2 Volumen. Verwandelt sich 1 Atom flüssiges Methyl in Methylgas, so entstehen 2 Vol. Methylgas. *Demnach sind die Atomvolumen sämmtlicher Gase der zusammengesetzten Radicale = 2 Volumen.*

Verbinden sich die zusammengesetzten Atome in ihrem gasförmigen Zustande mit einander zu gasförmigen Radicalen, so vereinigen sich 2 Mass Wasserstoffgas mit 1 Mass Kohlengas zu 2 Mass Radicalgas. Die Verbindung erfolgt daher genau nach denselben Verdichtungsverhältnissen, nach welchen sich die einfachen Gase unter einander verbinden; so bilden 2 Mass Wasserstoffgas + 1 Mass Sauerstoffgas 2 Mass Wassergas; ebenso entspricht 1 At. flüssiges Wasser = 2 Vol. und bildet, wenn es in den gasförmigen Zustand übergeht, 2 Vol. Wassergas.

Atome.	Namen.	Formel.	Volumen der Verbindungen.	Verbindungsverhältnisse der Bestandtheile nach Volumen.		Gewicht des Atomvolumens.	Spezifisches Gewicht.
				Atvol. Cx = 1 Vol.	Atvol. Hx = 2 Vol.		
1	Methylgas	$C_2\ H_3$	2	1 = 2 . 0,8360	2 = 3 . 0,1386	2,0578	1,0289
1	Aethylgas	$C_4\ H_5$	2	1 = 4 . 0,8360	2 = 5 . 0,1386	4,0370	2,0195
1	Acetylgas	$C_4\ H_3$	2	1 = 4 . 0,8360	2 = 3 . 0,1386	3,7298	1,8649
1	Elaylgas	$C_2\ H_2$	2	1 = 2 . 0,8360	2 = 2 . 0,1386	1,9492	1,9746
1	Formylgas	$C_2\ H$	2	1 = 2 . 0,8360	2 = 0,1386	1,8106	0,9053
1	Amylgas	$C_{10}\ H_{11}$	2	1 = 10 . 0,8360	2 = 11 . 0,1386	9,8846	4,9423
1	Benzoylgas	$C_{14}\ H_5$	2	1 = 14 . 0,8360	2 = 5 . 0,1386	12,3970	6,1985
1	Succylgas	$C_4\ H_2$	2	1 = 4 . 0,8360	2 = 2 . 0,1386	3,6212	1,8106
1	Spiroylgas	$C_{14}\ H_5$	2	1 = 14 . 0,8360	2 = 5 . 0,1386	12,3970	6,1985
1	Cetengas	$C_{16}\ H_{16}$	2	1 = 16 . 0,8360	2 = 16 . 0,1386	15,5936	7,7968
1	Naphtalingas	$C_{10}\ H_4$	2	1 = 10 . 0,8360	2 = 4 . 0,1386	8,9144	4,4572
1	Margarylgas	$C_{34}\ H_{33}$	2	1 = 34 . 0,8360	2 = 33 . 0,1836	39,5978	19,7989
1	Valerylgas	$C_{10}\ H_9$	2	1 = 10 . 0,8360	2 = 9 . 0,1836	9,6074	4,8037
1	Coumarylgas	$C_{18}\ H_7$	2	1 = 18 . 0,8360	2 = 7 . 0,1836	15,9582	7,9791
1	Benzingas	$C_6\ H_3$	2	1 = 6 . 0,8360	2 = 3 . 0,1836	5,4318	2,7159
1	Citrengas	$C_{10}\ H_8$	2	1 = 10 . 0,8360	2 = 8 . 0,1836	9,4488	4,7244

§. 81. *Atomvolumen der gasförmigen organischen Verbindungen erster Ordnung.*

Die Anzahl der Volumen, welche dem Atomvolumen einer gasförmigen organischen Verbindung erster Ordnung entspricht, ist gleich der Anzahl von Volumen, welche dieselbe in ihrem festen

oder flüssigen Zustande enthält. Geht daher eine Verbindung erster Ordnung, deren Atom = 2 Vol. ist, in den gasförmigen Zustand über, so bilden sich auf jedes Atom der Verbindung genau 2 Vol. Gas.

Verbindet sich 1 Atom eines zusammengesetzten Radicalgases = 2 Vol. mit 1, 2, 3 Atomen = 1, 2, 3 Vol. Sauerstoffgas, so entspricht das Atomvolumen der gasförmigen Verbindung genau dem Atomvolumen des gasförmigen Radicals. Es findet daher eine Condensation statt, welche den Atomvolumen der in die Verbindung gegangenen Sauerstoffatome entspricht.

Verbindet sich 1 At. eines zusammengesetzten Radicals in seinem gasförmigen Zustand mit 1 At. Chlor, Brom oder Jod, so entspricht das Atomvolumen der gasförmigen Verbindung dem Atomvolumen des gasförmigen Radicals + dem Atomvolumen des gasförmigen Salzbilders. Nun ist das Atomvolumen des gasförmigen Radicals = 2 Vol. und das Atomvolumen des gasförmigen Chlors ebenfalls = 2 Vol., folglich das Atomvolumen der gasförmigen Verbindung = 4 Vol.

Vereinigen sich aber 2, 3 Atome gasförmiges Chlor mit 1 At. des gasförmigen Radicals, so findet eine Condensation der Chlorvolumen auf 2 Vol. statt.

Wie aus §. 73 hervorgeht, sind diese Verbindungsverhältnisse ganz entsprechend den Verbindungen in fester oder flüssiger Gestalt.

§. 82. *Atomvolumen der gasförmigen organischen Verbindungen zweiter Ordnung.* a) *Hydrate der Säuren und Basen* und b) *organische Salze.*

Gehen die Verbindungen zweiter Ordnung in den gasförmigen Zustand über, so bildet sich für jedes Volumen der Verbindung 1 Vol. Gas. Da das Atomvolumen einer flüssigen Verbindung zweiter Ordnung = 4 Vol. ist, so ist auch das Atomvolumen der gasförmigen Verbindung = 4 Vol.

Bilden sich die gasförmigen Verbindungen zweiter Ordnung aus ihren gasförmigen Bestandtheilen, so ist das Volumen der erstern = dem der letztern. So ist:

1 Atvol.	Aethergas	= (2 Vol.	Aethylgas	+ 1 Vol.	Sauerstoffgas)	= 2	Vol.
1 ,,	Acetyloxydgas	= (2 ,,	Acetylgas	+ 1 ,,	,,)	= 2	,,
1 ,,	Essigsäuregas	= (2 ,,	,,	+ 3 ,,	,,)	= 2	,,
1 ,,	Baldriansäuregas	= (2 ,,	Valerylgas	+ 3 ,,	,,)	= 2	,,
1 ,,	Weingeistgas	= (2 ,,	Aethergas	+ 2 ,,	Wassergas)	= 4	,,
1 ,,	Aldehydgas	= (2 ,,	Acetyloxydgas	+ 2 ,,	,,)	= 4	,,
1 ,,	essigs. Aethyloxydgas	= (2 ,,	Aethergas	+ 2 ,,	Essigsäuregas)	= 4	,,
1 ,,	baldrians. Aethyloxydgas	= (2 ,,	,,	+ 2 ,,	Baldriansäure)	= 4	,,

u. s. w.

Atom.	Namen.	Formel und Verbindungsverhältnisse. Vol.	Vol.	Vol. der Verbindg.	Gewicht der Atomvolumen der Bestandtheile. C.	H.	Gewicht des Atvol. der Verbindung.	Spezifisches Gewicht. berechnet.	gefunden.
1	Aethyloxydgas	2 Ae	1 O	2	4,0370 +	1,1093 =	5,1463	2,5731	2,586. G.L. *)
1	Amyloxydgas	2 Am	1 O	2	9,8846 +	1,1093 =	10,9939	5,4969	
1	Schwefeläthylgas	2 Ae	⅓ S	2	4,0370 +	2,2140 =	6,2510	3,125	3,100. Reg.
1	Acetyloxydgas	2 Ac	1 O	2	3,7928 +	1,1093 =	4,9021	2,4510	
1	Acetylsäuregas	2 Ac	3 O	2	3,7928 + 3 .	1,1093 =	7,0877	3,5438	
1	Camphergas	2 Ca	1 O	2	9,4488 +	1,1093 =	10,5581	5,2790	5,337. Dm.
1	Formyloxydgas	2 Fo	1 O	2	1,9492 +	1,1093 =	3,0585	1,5292	
1	Formylsäuregas	2 Fo	3 O	2	1,9492 + 3 .	1,1093 =	5,2769	2,6384	
1	Valeryloxydgas	2 Va	1 O	2	9,6074 +	1,1093 =	10,7167	5,3583	
1	Valerylsäuregas	2 Va	3 O	2	9,6074 + 3 .	1,1093 =	12,9353	6,4676	
1	Benzoyloxydgas	2 Bz	1 O	2	12,3970 +	1,1093 =	13,5063	6,7532	
1	Benzoesäuregas	2 Bz	3 O	2	12,3970 + 3 .	1,1093 =	15,7249	7,8624	
1	Margarylsäuregas	2 Mg	3 O	2	39,5978 + 3 .	1,1093 =	42,9257	21,4628	
1	Chloräthylgas	2 Ae	2 Chl	4	4,0370 + 2 .	2,44 =	8,2292	2,2292	2,219. Rg.
1	Bromäthylgas	2 Ae	2 Br	4	4,0370 + 2 .	5,393 =	14,8160	3,7040	
1	Jodäthylgas	2 Ae	2 Jd	4	4,0370 + 2 .	8,701 =	21,4390	5,3597	5,4749. G.L.
1	dreifach Chloracetyl	2 Ac	6 Chl	4	3,7928 + 6 .	2,44 =	18,4328	4,6084	4,530. Rg.
1	Chlorelayl	2 El	2 Chl	2	1,9492 + 2 .	2,44 =	6,8292	3,3797	3,478. Rg.
1	Chlorformyl	2 Fo	2 Chl	2	1,8106 + 2 .	2,44 =	6,7906	3,3655	3,321. Rg.
1	dreifach Chlorformyl	2 Fo	6 Chl	4	1,8106 + 6 .	2,44 =	16,5506	4,1376	4,192. Rg.
1	dreifach Bromformyl	2 Fo	6 Jd	4	1,8106 + 6 .	8,701 =	54,0166	13,2755	

*) G.L. bedeutet Gay-Lussac; Dm. Dumas; Rg. Regnault; Ca. Cahours; Lb. Liebig; D'Ar. D'Arcet; O. Otto; B. Bineau; Mt. Mitscherlich; Kr. Krutsch.

Atom.	Namen.	Formel und Verbindungsverhältnisse. Vol.	Vol.	Vol. der Verbindg.	Gewicht der Atomvolumen der Bestandtheile.	Gewicht des Atvol. der Verbindung.	Spezifisches Gewicht. berechnet.	gefunden.	
1	Bernsteinsäuregas	2 Su	3 O	2	3,6212 + 3 . 1,1093	6,9491	3,4745		
1	Holzgeist	2 Me O	2 H O	4	3,2671 + 1,2479	4,5150	1,1287	1,120.	Dm.
1	Weingeist	2 Ae O	2 H O	4	5,1463 + 1,2479	5,3942	1,5981	1,613.	G.L.
1	Amyloxydhydrat	2 Am O	2 H O	4	10,9939 + 1,2479	12,2418	3,0605	3,147.	Ca.
1	Acetyloxydhydrat	2 Ac O	2 H O	4	4,9021 + 1,2479	6,1500	1,5275	1,532.	Lg.
1	essigsaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Ac O_3	4	5,1463 + 7,0877	12,2340	3,0560	3,067.	Dm.
1	„ Methyloxyd	2 Me O	2 Ac O_3	4	3,2671 + 7,0877	10,3548	2,5887	2,563.	Dm.
1	„ Amyloxyd	2 Am O	2 Ac O_3	4	10,9939 + 7,0877	18,0816	4,5204	4,458.	Ca.
1	ameisensaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Fo O_3	4	5,1463 + 5,2769	10,4232	2,6113	2,593.	Lb.
1	„ Methyloxyd	2 Me O	2 Fo O_3	4	3,2671 + 5,2769	8,5440	2,1360	2,084.	Dm.
1	bernsteinsaures Aethyloxyd	2 Ae O	1 Su O_3	2	5,1463 + 6,9491	12,0954	6,0477	6,22.	D'Ar.
1	benzoesaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Bz O_3	4	5,1463 + 15,7249	20,8712	5,2178	5,409.	Dm.
1	„ Methyloxyd	2 Me O	2 Bz O_3	4	3,2671 + 15,7249	18,9920	4,7730	4,717.	Dm.
1	baldriansaures Aethyloxyd	2 Ae O	2 Va O_3	4	5,1463 + 12,9353	18,0810	4,5212	4,558.	O.
1	Essigsäurehydrat	2 Ac O_3	2 H O	3	7,0877 + 1,2479	8,3356	2,7784	2,777.	Dm.
1	Ameisensäurehydrat	2 Fo O_3	2 H O	4	5,2769 + 1,2479	6,5248	1,6312	1,5.	B.
1	Bernsteinsäurehydrat	1 Su O_3	2 H O	2	6,9491 + 1,2479	3,1970	4,0495		
1	Benzoesäurehydrat	2 Bz O_3	2 H O	4	15,7249 + 1,2479	16,9728	4,2432	4,27.	Mt.
1	Baldriansäurehydrat	2 Va O_3	2 H O	4	12,9353 + 1,2479	13,1832	3,5580	3,67.	Dm.
1	Aethylmercaptan	2 Ae S	2 H S	4	6,2510 + 2,3526	8,6036	2,3018	2,20.	Lb.
1	Methylmercaptan	2 Me S	2 H S	4	4,2718 + 2,3526	6,6244	1,6561		
1	Amylmercaptan	2 Am S	2 H S	4	12,0986 + 2,3526	14,4512	3,6128	3,631.	Kr.

u. s. w.

Aus diesen Gesetzen geht nun ferner hervor:

§. 83. *Dass die Atomvolumen der festen und flüssigen Verbindungen bei gleicher Stufe der Zusammensetzung und gleicher Condensation der Bestandtheile den Atomvolumgewichten in ihrem gasförmigen Zustande proportional sind*, daher das eine aus dem andern berechnet werden kann. So verhält sich das Atomvolumen des Aethyls zum Atomvolumen des Acetyls, wie sich verhält das Atomvolumgewicht des Aethylgases zum Atomvolumgewicht des Acetylgases. Das Gleiche gilt für Amyl und Valeryl, für Weingeist und Aldehyd, Weingeist und Chloräthyl etc., und aus demselben Grunde muss auch das spezifische Gewicht dieser correspondirenden Verbindungen mit einander übereinstimmen.

Aethyl.		Acetyl.		Aethylgas.		Acetylgas.
638	:	594	=	4,0378	:	3,7298
Amyl.		Valeryl.		Amylgas.		Valerylgas.
1243	:	1177	=	9,8846	:	9,6074
Weingeist.		Aldehyd.		Weingeistgas.		Aldehydgas.
750	:	706	=	6,3942	:	6,1500

u. s. w.

Ferner ist das spezifische Gewicht

des Weingeists = 0,780 bei 22°
„ Aldehyds = 0,778 „ 18°
„ Chloräthyls = 0,789 „ 8°,

und das Resultat der ganzen Untersuchung ist: *dass die normalen Verhältnisse der Gase nur Folge sind von den normalen Molecularzuständen der festen und flüssigen Verbindungen.*

Kopp hat bereits früher (Annal. der Pharmaz. 41; 79) durch Vergleichung der Aethyloxydverbindungen mit den Säuren und mit den des Methyloxyds folgende Sätze aufgestellt:

1) *Das Atomvolumen des Hydrats der Säure ist um 534 kleiner als das der entsprechenden Aethyloxydverbindung.*

Nach den obigen Berechnungen ist das Atomvolumen des

Aethyloxyds	= 638
und das Atomvolumen des Wassers	= 112
Differenz	526

Da sich nun Wasser und Aethyloxyd ohne Verdichtung mit den Säuren verbinden, so ist die Normaldifferenz 526. Bei 16° ist das Atomvolumen des Aethyloxyds = 647 und das des Wassers bei der correspondirenden Temperatur 115. Differenz = 532.

2) *Das Atomvolumen des Hydrats der Säure ist allgemein um 300 kleiner als das der entsprechenden Methyloxydverbindung.*

Nach der Tabelle ist das Atomvolumen des Methyloxyds	= 396
Wird davon das Atomvolumen des Wassers abgezogen	= 112
so bleibt	= 284

Die Zahl 396 im Methyl ist correspondirend der 638 für Aethyl; sie muss sich aber vergrössern, wenn das Atomvolumen für das Methyloxyd für eine etwas höhere Temperatur berechnet wird.

3) *Das Atomvolumen einer Aethylverbindung ist um 234 grösser, als das der entsprechenden Methylverbindung.* Nun ist

$$638 - 396 = 242$$

die Differenz zwischen der Grösse des Aethyls und Methyls, und folglich auch seiner Verbindungen.

Nach der Tabelle, welche *Rieckher* (Annal. der Pharmaz. 46; 224) mitgetheilt hat, ist das Atomvolumen der Ameisensäure und ihrer Verbindungen um 234 kleiner, als das der Essigsäure und ihrer Verbindungen. Nach der obigen Tabelle ist der Unterschied $= 592 - 352 = 240$.

Ebenso ist der Unterschied zwischen Essigsäure und Bernsteinsäure $594 - 396 = 198$, nach *Rieckher* 209.

Atomvolumen der Essigsäure, verglichen mit den der Benzoesäure, ist um $(1144 - 594 =)$ 550 grösser, nach *Rieckher* um 540.

Ebenso ist nach oben das Atomvolumen der Baldriansäure um 583 grösser als das der Essigsäure, und nach *Rieckher* um 591.

Kopp hat ferner aus zahlreichen Beobachtungen den Satz aufgestellt:

Werden in einer Verbindung x Atome Wasserstoff durch x Atome Chlor ersetzt, so ist das Atomvolumen der neuen Verbindung um x 160 *grösser, als das der frühern. Die Zahl* 160 *ist aber nur approximativ.*

Wird zu der Zahl 160 das Atomvolumen des Wasserstoffs, welches aus der Verbindung austritt (zu 22 und 44 angenommen), hinzugerechnet, so vermehrt sich dieselbe im Mittel um 33. Diess gibt 193. Das Atomvolumen des Chlors bei $^1/_2$ Condensation ist 192. Da jedoch die Condensationen des Chlors in dem Verhältniss zunehmen, als mehr Atome in die Verbindung eintreten, so kann die Zahl 193 natürlich nur approximativ sein.

Schröder hat (in seiner Schrift: die Molecularvolumen der chemischen Verbindungen etc.), um das Gesetz der Atomvolumen der organischen Verbindungen nachzuweisen, folgenden Weg eingeschlagen:

$3 . 39{,}03 = 117{,}1$	Atomvolumen des Wassers	bei	100°.
$17 . 39{,}03 = 663$	„ „ Aethers	„	36°.
$20 . 39{,}00 = 780$	„ „ Weingeists	„	78°,

Demnach entspricht das Wasser 3 Vol., der Aether 17 Vol., und 17 + 3 sind 20 Vol. Weingeist.

Ebenso besteht das Aldehyd aus 3 Vol. Wasser + 15 Vol. Acetyloxyd; ferner das Hydrat der Benzoesäure aus 3 Vol. Wasser und 29 Vol. Benzoesäure.

$663 : 17 = 1144 : 29$	Vol. wasserfreie	Benzoesäure.
$663 : 17 = 1177 : 30$	„ „	Baldriansäure.
$663 : 17 = 396 : 10$	„ „	Methyloxyd.

u. s. w.

Nun ist 10 Vol. Methyloxyd
+ 3 „ Wasser
= 13 „ Holzgeist.

30 Vol. wasserfreie Baldriansäure
+ 3 „ Wasser
= 33 „ Baldriansäurehydrat

u. s. w.

Statt 3 . 17 . 20 für Wasser, Aether und Weingeist, kann auch, wie *Kopp* gezeigt hat (Bemerkungen zu Schröders Volumentheorie 112. 111), ebenso gut 4 . 23 . 27; 5 . 28 . 33; 6 . 34 . 40 u. s. w. gesetzt werden.

III.

Formverhältnisse der festen organischen Verbindungen; Krystallisationsfähigkeit; Isomorphismus, Amorphismus; Isomerie, Polymerie und Metamerie.

§. 84. Die meisten festen organischen Verbindungen besitzen, in ihrem reinen Zustande, die Fähigkeit zu krystallisiren; viele erscheinen zwar dem unbewaffneten Auge als pulverförmige Masse; unter dem Microscope jedoch wird bei verschiedener Vergrösserung leicht ihre krystallinische Form erkannt.

Die meisten höhern organischen Verbindungen, und namentlich die der Pflanzen- und Thiergewebe, sind microscopische Körper von eigenthümlicher Form, welche von den Physiologen Elementarzellen genannt werden; es sind Bläschen, welche aus einer feinen Haut bestehen, deren Inhalt theils flüssig, theils körnig ist, und zugleich einen kleinen Kern, den Zellenkern, enthalten. Es ist die Aufgabe der Pflanzen- und Thierphysiologen, die Bildung dieser Zellen und ihre Veränderungen während des Lebens zu erforschen.

Zu den Verbindungen, welche nicht krystallisiren, gehören im Pflanzenreich hauptsächlich die Stärke, dann Gummi, Cellulose etc., im Thierreiche das Eiweiss, Fibrin, überhaupt die eigentlichen nähern Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Viele dieser Stoffe werden von den Chemikern als eigenthümliche bestimmte Verbindungen betrachtet, obgleich sie unter dem Microscope als aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt erscheinen.

§. 85. Am meisten Neigung zur Krystallisation haben die organischen Säuren und die Stickstoff-haltigen organischen Basen,

so wie die Salze derselben, also diejenigen Verbindungen, welche durch einen bestimmten chemischen Charakter sich auszeichnen. Ueber den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der Zusammensetzung der organischen Verbindungen sind noch keine Untersuchungen angestellt worden. Jedoch werden gleiche *isomorphe* Erscheinungen beobachtet, wie bei den unorganischen Stoffen.

Isomorphie. Nach *Schröder* und *Kopp* (Pogg. Annal. 50; 554 und 52; 262 und 53; 446) ist die Krystallform abhängig von dem Atomvolumen der Körper. *Isomorphe Körper* sind bekanntlich solche, welche bei analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform haben. *Isomorphe Körper* haben demnach *gleiches Atomvolumen*, d. h. in der Verbindung sind die Atomvolumen der entsprechenden Bestandtheile gleich gross. *Kopp* hat jedoch gezeigt, dass aus dem Isomorphismus der Verbindungen nicht auf Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile im isolirten Zustande geschlossen werden kann. Da jedes Atom sich in einem condensirbaren Zustande befindet (§. 63), so folgt, dass das Atomvolumen im isolirten Zustande bei seiner Verbindung mit andern Stoffen eine Ausdehnung oder Zusammenziehung erleiden kann.

In analogen Fällen ist daher der *gemeinsame* Bestandtheil von dem *correspondirenden* zu unterscheiden. Da zwei analoge Verbindungen dreierlei Bestandtheile enthalten, so können nach *Kopp* folgende 3 Fälle vorkommen.

1) *Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten; aber der eine correspondirende Bestandtheil hat in seiner Verbindung ein anderes Atomvolumen, wie im isolirten Zustande.*

2) *Jeder der correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen, wie im isolirten Zustande; aber der gemeinsame Bestandtheil hat in jeder der beiden analogen Verbindungen ein besonderes Atomvolumen.*

3) *Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten, und jeder der beiden correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen, wie im isolirten, aber der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Fällen das Ueberwiegende.*

Die Verschiedenheit in den Atomvolumen der correspondirenden Bestandtheile wird in dem Falle 3. so klein, dass kein wesentlicher Einfluss auf die Krystallform zu beobachten ist.

Nach *Laurent* sind folgende Verbindungen isomorph:

Nitrospirolsäure	$N_2\ C_{12}\ H_4\ O_{10}$	(Nitrophenessäure, *Laurent*)
Pikrinsalpetersäure	$N_3\ C_{12}\ H_3\ O_{14}$	(Nitrophenissäure ,,)
Chlorspirolsäure	$C_{12}\ H_3\ O_2\ Chl_3$	(Chlorphenissäure ,,)
Bromspirolsäure	$C_{12}\ H_3\ O_2\ Br_3$	(Bromphenissäure ,,)
Nitrospirolsaures Ammoniak	$N_3\ C_{12}\ H_7\ O_{10}$	
Pikrinsalpetersaures ,,	$N_4\ C_{12}\ H_6\ O_{14}$	
Nitrospirolsaures Kali	$N_3\ C_{12}\ H_2\ O_{14}\ K$.	

Für diese und einige andere mit denselben isomorphe Verbindungen gibt *Laurent* folgende rationelle Formeln (Compt. rendus 12. 613): $N\,O_4 = X$.

Spirol	$C_{12}\ H_5\ O$	$+$ H O	(Phenylhydrat, *Laurent*.)
a. Chlorspirolsäure	$C_{12}\ H_3\ Chl_2\ O$	$+$ H O	
b. ,,	$C_{12}\ H_2\ Chl_3\ O$	$+$ H O	
Bromspirolsäure	$C_{12}\ H_3\ Br_3\ O$	$+$ H O	
Nitrospirolsäure	$C_{12}\ H_3\ X_2\ O$	$+$ H O	
Pikrinsalpetersäure	$C_{12}\ H_2\ X_3\ O$	$+$ H O	
Nitrobromspirolsäure	$C_{12}\ H_2\ X_2\ Br\ O$	$+$ H O	
Nitrospirolsaures Ammoniak	$C_{12}\ H_3\ X_2\ O$	$+$ Am O	= Ammoniumoxyd
Pikrinsalpetersaures ,,	$C_{12}\ H_2\ X_3\ O$	$+$ Am O	
Nitrospirolsaures Kali	$C_{12}\ H_3\ X_2\ O$	$+$ K O.	

Nach *Laurent* ist nun in diesen Verbindungen isomorph:

Chl mit H, X u. Br.
X ,, H u. Br.
Br ,, H.
K ,, H.
K O ,, H O.
Am O ,, H O u. K O.

Leider ist nur das spezifische Gewicht des Spirols, von den übrigen Verbindungen aber nicht bekannt. Die Verbindungen $N\,O_4$ und $N\,O_5$ haben wahrscheinlich ein mit Chlor und Brom gleich grosses Volumen. Das Atomvolumen des salpetersauren Aethyloxyds ist nach *Millon's* Angaben:

$$\frac{1138}{1{,}112} = 1024 \text{ bei } 17^0.$$

Wird von dem Atomvolumen des salpetersauren Aethyloxyds das Volumen des Aethyloxyds abgezogen, so erhält man

$$1024 - 638 = 386$$

für das Atomvolumen von $N\,O_5$ = gleich dem Atomvolumen des Chlors.

Nun bilden 2 Mass Stickstoffgas und 2 Mass Sauerstoffgas 4 Mass Stickoxydgas, und 4 Mass Stickoxydgas mit 1, 2 und 3

Mass Sauerstoffgas wahrscheinlich 4 oder 2 Mass der neuen Verbindungen. Wird daher angenommen, dass das flüssige Stickoxyd ebenfalls 4 Mass entspricht, so ist das Atomvolumen desselben

1 Atvol. Stickstoff	= 308 = 2 Vol.
2 „ Sauerstoff 1/4 Cds.	= 88 = 2 „
= 1 Atvol. Stickoxyd	= 396 = 4 Vol.

Demnach ist auch das Atomvolumen für NO_4 und NO_5 = 396.

Dasselbe Resultat wird auch auf folgende Weise erhalten. Das Atomvolumen des Salpetersäurehydrats ist:

$$\frac{787}{1,55} = 509$$

1 At.	Salpetersäurehydrat	= 509
— 1 „	Wasser	= 112
= 1 „	wasserfreie Salpetersäure	= 397.

Da also NO_4 und Brom und Chlor gleiches Atomvolumen haben, so folgt, dass ihre entsprechenden Verbindungen isomorph sein werden. Wird aber 1 Atom Wasserstoff durch 1 At. Chlor oder NO_4 ersetzt, so müssen sich entweder die vertretenden Bestandtheile condensiren, oder die gemeinschaftliche Verbindung muss sich ausdehnen. Nun ist das Atomvolumen des Wasserstoffs = 44 und

$$9 \cdot 44 = 396$$

es muss demnach im erstern Falle eine 9fache Condensation bei NO_4, Chlor und Brom eintreten.

Ferner ist noch zu erwähnen, dass *Chloräthyl* bei einer Temperatur von — 10 bis 12° in regelmässigen Würfeln krystallisirt, und dass *Aetheroxamid* isomorph ist mit Chloratheroxamid; jedoch stimmen nach *Mitscherlich* (Pogg. Annal. 53; 104) nur die Winkel der Endflächen, aber nicht die der Seitenflächen mit einander überein.

§. 86. *Amorphie.* Eine grosse Anzahl Körper, welche unter gewissen Umständen krystallisiren, erscheinen unter andern amorph. Bei dem Uebergang aus dem einen in den andern Zustand ändern sie, wie es scheint, ihre physikalischen Eigenschaften, so ihre Farbe, ihre Dichtigkeit, Wärmecapacität u. s. w. und namentlich ihre Schmelzpunkte *(Wöhler)*. Z. B.

	Krystallisirt. Schmilzt bei:	Amorph. Schmilzt bei:
Zucker	160°	90—100°.
Amygdalin	200°	125—100°.
Sylvinsäure	140°	90—100°.
Lithofellinsäure	205°	105—110°.

§. 87. *Isomerie.* Oft ist es der Fall, dass die absoluten und relativen Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen in einem Atom verschiedener organischer Verbindungen gleich sind. Können solche Verbindungen auf verschiedene Radicale zurückgeführt werden, welche vollkommen gleich zusammengesetzt sind, so sind diese Radicale *isomer.* Verbinden sich dieselben mit andern Körpern nach äquivalenten Atomverhältnissen, so sind die entsprechenden Verbindungen ebenfalls *isomer.*

Weinsäure	$= C_4 H_2 + O_5$
Traubensäure	$= C_4 H_2 + O_5$
Citronenöl	$= C_{10} H_8$
Wachholderöl	$= C_{10} H_8$
Methylen	$= C_2 H_2$
Elayl	$= C_2 H_2$
Zucker, Stärke, Gummi, Milchzucker	$= C_{12} H_{10} O_{10}$.

u. s. w.

Bei den isomeren Radicalen ist anzunehmen, dass die einzelnen Atome, welche das zusammengesetzte Radical bilden, sich auf verschiedene Weise mit einander vereinigt haben, und dass die Verschiedenheit der Eigenschaften der Radicale durch die verschiedene Gruppirung der Atome und durch die verschiedenen Atomvolumen derselben bedingt werden.

Weinsäure und Traubensäure kommen in allen chemischen Verhältnissen so sehr mit einander überein, dass kaum eine Verschiedenheit nachgewiesen werden kann.

§. 88. *Polymerie.* In manchen Fällen ist jedoch nur das absolute Verhältniss der einzelnen Atome in den Verbindungen gleich, das relative aber verschieden. Solche Verbindungen werden *polymere* genannt. Die *Polymerie* kann erkannt werden 1) aus den verschiedenen Atomgewichten, wenn die Verbindungen die Fähigkeit besitzen, sich unter einander zu vereinigen, 2) aus den verschiedenen spezifischen Gewichten ihrer Gase, so wie aus den verschiedenen Grössen ihrer Atomvolumen, und 3) in manchen Fällen auch aus den verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche sie bei gleichen Einwirkungen erleiden. Als Beispiele polymerer Verbindungen dienen folgende:

Elaylgas	$C_2 H_2$
Vierfach Kohlenwasserstoff	$C_8 H_8$
Ceten	$C_{32} H_{32}$
Citronenöl	$C_{10} H_8$
Terpentinöl	$C_{20} H_{16}$

Naphtalin	$C_{10}H_4$
Paranaphtalin	$C_{15}H_6$
Aepfelsäure	$C_4H_2 + O_4$
Citronensäure	$C_6H_3 + O_6$.

§. 89. *Metamerie.* Ist in verschiedenen Verbindungen höherer Ordnung die relative und die absolute Anzahl der einzelnen Elementaratome gleich, sind aber die nähern Bestandtheile derselben verschieden, so sind die Verbindungen *metamerisch.* Metamere Verbindungen bilden sich oft, wenn in einem zusammengesetzten Körper, unter gewissen Umständen, die in denselben vorkommenden Radicale ihre Bestandtheile austauschen, und in Folge dieser Umwandlung neue Verbindungen sich bilden, welche dieselbe Summe der einzelnen Atome, wie die frühern, aber in andern Verbindungen enthalten. So sind folgende Verbindungen metamer:

At.			At.	
1 Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3$	metamer mit	1 Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3$
+ 1 Wasser	$H\ O$		+ 1 Methyloxyd	$C_2\ H_3\ O$
= 1 Essigsäurehydrat	$C_4\ H_4\ O_4$		= 1 ameisens. Methyloxyd	$C_4\ H_4\ O_4$
1 Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3$	„ „	1 Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3$
+ 1 Methyloxyd	$C_2\ H_3\ O$		+ 1 Aethyloxyd	$C_4\ H_5\ O$
= 1 essigs. Methyloxyd	$C_6\ H_6\ O_4$		= 1 ameisens. Aethyloxyd	$C_6\ H_6\ O_4$
1 Cyansäure	$N\ C_2\ O$	„ „	1 Oxatylige Säure	$C_2\ O_2$
+ 1 Ammoniumoxyd	$N\ H_4\ O$		+ 2 Amid	$N_2\ H_4$
= 1 cyans. Ammoniak	$N_2C_2H_2O_2$		= 1 Harnstoff	$N_2C_2H_4O_2$
1 Cyansäure	$N\ C\ O$	„ „	1 oxatylige Säure	$C_2\ O_2$
+ 1 Wasser	$H\ O$		+ 1 Imid	$N\ H$
= 1 Cyansäurehydrat	$N\ C_2H\ O_2$		= 1 Oximid	$N\ C_2\ H\ O_2$
3 Essigsäure	$C_{12}H_9\ O_9$	„ „	1 Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
+ 3 Wasser	$H_3\ O_3$			
= 1 Essigsäurehydrat	$C_{12}H_{12}O_{12}$			
2 Milchsäure	$C_{12}H_8\ O_8$	„ „	1 Stärke	$C_{12}H_{10}O_{10}$
+ 2 Wasser	$H_2\ O_2$			
= 2 Milchsäurehydrat	$C_{12}H_{10}O_{10}$			
3 Acetyloxyd	$C_{12}H_9\ O_3$	„ „	1 Metaldehyd	$C_{12}H_{12}O_6$
+ 3 Wasser	$H_3\ O_3$			
= 3 Aldehyd	$C_{12}H_{12}O_6$			

u. s. w.

Die Verschiedenheit der nähern Bestandtheile lässt sich bei den metameren Verbindungen in den meisten Fällen leicht nachweisen. So liefert z. B. essigsaures Methyloxyd bei der Be-

handlung mit Kalihydrat essigsaures Kali und Holzgeist und das ameisensaure Aethyloxyd ameisensaures Kali und Weingeist.

Es lässt sich nach dem gegenwärtigen Stand der organischen Chemie mit Gewissheit annehmen, dass die verschiedenen Eigenschaften der meisten für isomer gehaltenen Verbindungen von verschiedenen nähern Bestandtheilen herrühren, nämlich dass sie aus verschiedenen Verbindungen erster Ordnung zusammengesetzt sind.

IV.

Wärmeverhältnisse. Ausdehnung der organischen Körper durch die Wärme, spezifische Wärme und latente Wärme der Gase.

§. 90. Ueber die Ausdehnung der festen und flüssigen organischen Körper durch die Wärme, sind nur wenige Beobachtungen bekannt. Die Contractionen, welche Aether und Weingeist erleiden, wenn sie von ihren Siedpunkten um gleiche Grade abgekühlt werden, sind von *Gay-Lussac* bestimmt worden. Im Allgemeinen ist die Ausdehnung der organischen Flüssigkeiten durch die Wärme grösser, als die des Wassers. So ist nach *Dalton* die Ausdehnung des Weingeist von 0,817 spez. Gew. von $0-100^0 = 0{,}11$, und die des Aethers $= 0{,}07$.

Schröder (Pogg. Annal. 52; 288) hat für die Ausdehnung der Körper durch die Wärme folgende Sätze aufgestellt.

1) *Die Ausdehnungen der einfachen und zusammengesetzten festen, flüssigen und gasförmigen Körper durch die Wärme stehen in einfachen Verhältnissen, wenn sie für solche Zustände der Körper verglichen werden, in welchen auch die Atomvolumen der Körper in einfachen Verhältnissen stehen.*

2) *Diese Gleichheit oder das einfache Verhältniss des Atomvolumens findet statt:*

a. bei den flüssigen Körpern, in solchen ungleichen Temperaturzuständen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben, und

b. bei den festen Körpern, vermuthlich bei solchen ungleichen Temperaturen, welche entsprechende Abstände von jenen Temperaturen haben, bei welchen die Körper anfangen flüssig zu werden.

3) *Die Ausdehnung der festen, flüssigen und gasförmigen Körper durch die Wärme ist ohne Ausnahme gleichförmig.*

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Schröder'schen Gesetze, bei genauer Prüfung, bestätigen werden.

§. 91. *Spezifische Wärme.* *De la Rive* und *Marcet* (Pogg. Annal. 52; 143) haben für die spezifische Wärme der folgenden Verbindungen (Wasser = 1,000) nachstehende Werthe erhalten:

	spez. Wärme.
Weingeist	0,632
Aether	0,550
Naphta	0,493
Citronenöl	0,450
Terpentinöl	0,488
Olivenöl	0,504

Welcher Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme organischer Verbindungen, der ihn nähern und entferntern Bestandtheile und dem Atomvolumen der Körper besteht, lässt sich, da es ganz an Beobachtungen fehlt, auch nicht einmal annähernd angeben. Immerhin ist es interessant, dass die spezifische Wärme des Aethers sich zu der des Weingeistes verhält, wie ihre Atomvolumen, nämlich:

$$638 : 750 = 55 : 64$$

und ebenso, dass die spezifische Wärme von Citronenöl, Terpentinöl und Naphta gleich ist.

Regnault hat die spezifische Wärme sehr vieler unorganischer zusammengesetzter Verbindungen von Neuem bestimmt, und ist zu dem Resultate gelangt: *dass die spezifische Wärme des Atoms ähnlicher zusammengesetzter Körper beinahe dieselbe ist.*

§. 92. *Latente Wärme.* Auch über die latente Wärme der gasförmigen organischen Verbindungen sind nur wenige Beobachtungen bekannt. *Brix* (Pogg. Annal. 55; 384) fand für die Gase von Weingeist, Aether, Terpentinöl und Citronenöl bei ihren respectiven Siedetemperaturen, wenn die latente Wärme des Wassergases bei 100° zu 432 angenommen wird, folgende Werthe:

Weingeist	168,60
Aether	71,97
Terpentinöl	62,25
Citronenöl	63,85

Bemerkenswerth ist, dass Terpentinöl und Citronenöl beinahe dieselbe latente Wärme besitzen.

Ueber die Volumensvermehrung, welche eintritt, wenn organische flüchtige Körper in den gasförmigen Zustand übergehen, hat *Gay-Lussac* (Annal. de chim. 2; 130) Versuche angestellt, und gefunden, dass

1 Mass	Wasser	bei 100°	1633	Mass Gas
1 ,,	Weingeist		488	,, ,,
1 ,,	Aether		285	,, ,,

gibt.

Da sich der flüssige Aether beim Erhitzen am meisten und das Wasser am wenigsten ausdehnt, so schliesst *Gay-Lussac*, dass die Stoffe, welche sich von ihren Siedpunkten abwärts am stärksten zusammenziehen, bei der Vergasung das Volumen am wenigsten vergrössern.

V.

Lichtverhältnisse.

§. 93. Die organischen Verbindungen sind theils durchsichtig oder undurchtig, theils farblos oder gefärbt. Die gefärbten Verbindungen werden organische Farbstoffe genannt.

Lichtbrechungsvermögen.

Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Flüssigkeiten haben *Bequerel* und *Cahours* (Pogg. Annal. 51; 427) Folgendes festgestellt:

1) Körper von gleicher Zusammensetzung und, im flüssigen Zustande, wenig verschiedener Dichtigkeit, besitzen ein zwischen enge Grenzen eingeschlossenes Brechverhältniss; dieses wächst aber mit der Verdichtung der Substanz. Z. B. *Terpentinöl* und *Colophen.*

2) Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe von gleicher Dichte haben ein um so grösseres Brechvermögen, als sie mehr Kohlenstoff enthalten. So z. B. besitzt das *Retinolen* (C_{32} H_{16}) ein weit grösseres Brechverhältniss als das *Ceten* (C_{32} H_{32}), welches, obwohl im flüssigen Zustande an Dichte wenig verschieden von ihm, doch weit weniger Kohlenstoff enthält.

3) Bei Flüssigkeiten, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sind Brechverhältnisse und Brechvermögen desto beträchtlicher, als die Substanz weniger Sauerstoff enthält, vorausgesetzt, dass die Dichtigkeit dieser Körper nicht sehr verschieden ist. Wenn aber die Dichtigkeit sehr variirt, kann das Gegentheil eintreten, was offenbar beweist, dass die Dichtigkeit des Körpers im flüssigen Zustande von grösstem Einfluss ist. So hat der *cuminsaure Aether*, welcher weniger Sauerstoff enthält als der *benzoesaure Aether*, ein geringeres Brechverhältniss, als der letztere; allein beim ersteren ist auch die Dichte geringer, als die

des Wassers, während die Dichtigkeit des zweiten grösser ist. Aehnliches gilt von *Essigäther* und *Kleeäther*.

4) Bei isomeren und im flüssigen Zustande fast gleiche Dichtigkeit besitzenden Körpern, z. B. bei *essigsaurem Methyloxyd* und *ameisensaurem Aethyloxyd*, sind auch die Brechverhältnisse identisch.

5) In dem Masse, als bei Körpern von derselben Familie Chlor, Brom oder Jod sich anhäuft, wächst das Brechverhältniss, vielleicht wegen Zunahme der Dichtigkeit dieser Körper im flüssigen Zustande.

6) Die Dickflüssigkeit der Substanz übt einen sehr merkbaren Einfluss auf das Brechverhältniss aus, wie diess aus den Beobachtungen von *H. Deville* über die *Chlorvalerinsäure* und *Chlorvaleronsäure* hervorgeht.

7) Bei Gemengen solcher Flüssigkeiten, welche nicht chemisch auf einander einwirken, scheint das Brechverhältniss gleich zu sein dem der Bestandtheile.

Als Belege zu dem Angegebenen dienen folgende Beobachtungen:

	Mittlere Brechverhältnisse oder n. Angenommen für Wasser $n = 1{,}333 = \frac{4}{3}$.	
P (für Luft) 20,8		
p (für Wasser) 34,33 *)		
	p'.	n.
Terpentinöl	47	1,471
Citronenöl	47,5	1,475
Elemiöl	47,5	1,475
Wachholderöl	47,5	1,475.

*) Das Verfahren, das Brechverhältniss zu bestimmen, besteht darin, dass unter das Objektiv eines Mikroskops und dasselbe berührend, eine recht ebene Glasplatte gelegt, und hierauf zwischen beide ein Tropfen der auf ihr Brechverhältniss zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht wird. Es bildet sich dann unter dem Objektiv eine plan-concave Linse der Flüssigkeit, welche bewirkt, dass die Stelle eines Körpers, dessen Bild immer an demselben Punkte erscheinen soll, verändert werden muss. Werden die Brechverhältnisse jener Flüssigkeiten für den Uebergang des Lichts aus Luft in diese Körper mit n u. n' und mit D, d, d' die Abstände, vom Objektiv an gerechnet, in welche ein Objekt versetzt werden muss, damit es unter dem Mikroskop gesehen werden kann, wenn zwischen dem Objektiv und der Platte nach einander Luft und eine der beiden Flüssigkeiten befindlich ist, bezeichnet, so ergibt sich die leicht zu findende Formel:

P (für Luft) 20,8 p (für Wasser) 34,83	Mittlere Brechverhältnisse oder n. Angenommen für Wasser $n = 1,333 = \frac{4}{3}$.	
	p'.	n.
Terebēn	48	1,479.
Terebilēn	48	1,479.
Cubebenöl	49,5	1,490.
Colophēn	53,5	1,517.
Colophilēn	53,5	1,517.
Eupion	40,33	1,409.
Cetēn	45	1,463.
Benzen	51,5	1,540.
Cinnamēn	56	1,531.
Retinolēn	65,5	1,577.
Cymēn	48,75	1,485.
Naphta	40,33	1,409.
Retinylēn	53,5	1,517.
Retinaphtēn	51	1,500.
Naphtol	45,3	1,467.
Kohlenwasserstoff der Aethalsäure	44,5	1,450.

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{\frac{1}{D}-\frac{1}{d}}{\frac{1}{D}-\frac{1}{d'}} = \frac{1-\frac{D}{d}}{1-\frac{D}{d'}}$$

Auf diese Weise wird also das Brechverhältniss einer Flüssigkeit in Beziehung auf das eine oder andere gefunden.

Becquerel u. *Cahours* haben dieses Verfahren von *Brewster* dahin abgeändert, dass sie statt der Abstände D, d, d' die Anzahl P, p, p' der Abtheilungen an einem auf dem Objektträger befindlichen Mikrometer suchten, die zwischen zwei festen Strichen eines im Brennpunkt des Oculars vorhandenen Mikrometers begriffen sind. Die Zahlen, welche den Vortheil haben, dass sie weit schneller beobachtet werden können, sind, wie leicht zu erweisen ist, den vorigen proportional, und zugleich ergibt sich noch:

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{1-\frac{P}{p}}{1-\frac{P}{p'}}.$$

Die Flüssigkeit, auf welche dies Brechverhältniss bezogen wurde, ist destillirtes Wasser; als mittleres Brechverhältniss für dasselbe wurde $n = \frac{4}{3} = 1,333$ gesetzt.

P (für Luft) 20,8 p (für Wasser) 34,83	Mittlere Brechverhältnisse oder n. Angenommen für Wasser n = 1,333 = 4/3. p'.	n.
Aether	36	1,357.
Bromäthyl	41	1,417.
Jodäthyl	52,75	1,512.
Ameisenäther	36,33	1,361.
Essigäther	37	1,370.
Kleeäther	39,75	1,406.
Oenanthäther	42	1,427.
Citronenäther	44	1,446.
Brenzcitronenäther	44	1,446.
Campferäther	45,5	1,459.
Cuminäther	51,5	1,504.
Benzoeäther	52,5	1,511.
Essigsaures Methyloxyd	36,33	1,361.
Ameisenäther	36,33	1,361.
Bittermandelöl	58,5	1,545.
Spiroylige Säure	65	1,570.
Weingeist, wasserfreier	36,33	1,361.
Essigsäure, krystallisirte	37,5	1,376.
Terpentinöl	47	1,471.
Chlorwasserstoffsaures Terpentinöl, flüssig	49	1,488.
Bromwasserstoffsaures Terpentinöl, flüssig	52,5	1,510.
Einfach Chlorterebēn	55,33	1,531.
Chlorterebēn	57,5	1,540.
Baldriansäure	39,8	1,406.
Chlorvalerinsäure	50,5	1,497.
Chlorvaleronsäure.	52,5	1,510.
Benzēn	51,5	1,504.
Nitrobenzid	60,33	1,554.
Chlorkohlenwasserstoff	44	1,446.
Bromkohlenwasserstoff	56,5	1,534.
Aceton	37,5	1,376.
Essigsaures Amyloxyd	39,75	1,406.
Nelkenöl	51,5	1,504.

Gemenge von Weingeist und Elemiöl.

	n	$n_2 - 1$	Dichte bei 9°.
Weingeist	1,357	0,841	0,802.
Elemiöl	1,475	1,775	0,849.
1,258 Volumen Weingeist 1,000 „ Elemiöl	1,411	0,990 beob. 0,990 berechn.	0,823.

1,937 Volumen Weingeist 1,000 „ Elemiöl	1,397	0,952 beob. 0,955 berechn.	0,818.

Gemenge von Wachholderöl und chlorwasserstoffsaurem Terpentinöl.

	n	$n^2 - 1$	Dichte bei 9°.
Wachholderöl	1,476	1,175	0,8635.
Chlorwasserstoffs. Terpentinöl	1,448	1,214	1,0190.
0,931 Vol. Wachholderöl 1,000 „ Chlorw. Terp.	1,479	1,187 beob. 1,195 berechn.	0,944.

§. 94. Ueber die Brechverhältnisse organischer Verbindungen hat auch *H. Deville* Versuche angestellt. (Compt. rendus 9. 865. *Pogg.* Annal. 51. 433. *Erdm.* u. *March.* Journal 23. 134.) *)

Deville fand, dass eine Mischung von gleichen Atomen Weingeist und Wasser, welche nach *Rudberg* die grösste Dichtigkeit besitzt, auch das Maximum des Brechverhältnisses hat. Auch die Essigsäure hat das Maximum des Brechverhältnisses beim Maximo ihrer Dichtigkeit und dicht bei diesem Maximo ein Maximum des Brechvermögens. Diess rührt daher, dass die Dichte weit langsamer abnimmt, als das Brechverhältniss.

Isomere Körper zeigen auch nach *Deville* ein gleiches Brechverhältniss, doch nur dann, wenn sie auch gleiche Dichtigkeit und gleichen Grad von Consistenz besitzen. Die meisten Verbindungen, welche der Formel $C_5 H_8$ entsprechen und gleiche Dichtigkeit und flüssige Beschaffenheit besitzen, gehören hieher.

Die Dickflüssigkeit vergrössert das Brechverhältniss bedeutend. Zwei isomere Körper von gleicher Dichtigkeit und analogen chemischen Eigenschaften zeigen, bei ungleicher Dickflüssigkeit, sehr grosse Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften. Die Chlorvalerinsäure ist bei 15° sehr dickflüssig, und bei 30° so dünnflüssig wie Wasser. Beim Uebergang aus dem letztern Zustand in den erstern ist die Verschiebung des Spectrums über die Zunahme des Brechverhältnisses zu bedeutend, als dass sie allein dem Dichtigkeitswechsel zuzuschreiben wäre, den ein Körper beobachtet, der sich unter dem Einfluss der Kälte zusammenzieht. Es ist desshalb nöthig, die Temperatur, bei welcher Beobachtungen dieser Art angestellt werden, anzugeben.

Folgende Resultate hat *Deville* (bei + 15° ?) erhalten:

Wasser		1,3336 bis 1,3339.
Weingeist,	wasserfreier	1,3633.
„	mit Spuren Wasser	1,3639.
„	mit 0,02 Wasser	1,3641.

*) Die Bestimmung geschah mittelst eines Reflexions-Goniometers.

Weingeist mit 0,10 Wasser	1,3653.
,, ,, 0,20 ,,	1,3662.
,, ,, 0,30 ,,	1,3651.
,, ,, 0,40 ,,	1,3635.
,, ,, 0,45 ,,	1,3629.
,, ,, 0,50 ,,	1,3621.
,, ,, 0,60 ,,	1,3592.
,, ,, 0,70 ,,	1,3544.
,, ,, 0,80 ,,	1,3471.
,, ,, 0,90 ,,	1,3407.
,, käuflicher, mit nahe 0,20 Wasser	1,3660.
Aether, rein	1,3562.
Essigsäure, krystallisirt	1,3757.
,, beim Maximo der Dichte	1,3781.
,, von 1,0728 Dichte	1,3712.
,, von 1,063 ,,	1,3701.
Terpentinöl	1,4720.
,, verdicktes, nahe bei 40°	1,4898.
,, verdicktes und kaltes	1,4938.
Flüssiger Terpentincampher	1,4848.
Flüssiges bromwasserstoffsaures Terpentinöl	1,5109.
Terpentinölchlorür	1,5448.
Terebēn	1,474.
Chlorterebēn	1,5294.
Einfach Chlorterebēn	1,5186.
Terebilēn	1,4735.
Colophēn	1,5212.
Colophilēn	1,5175.
Citronenöl	1,472.
,, altes	1,4808.
Elemiöl	1,4718.
Copaivaöl, neues	1,471.
,, altes	1,504.
Chlorvaleronsäure	1,4814.
Chlorvalerinsäure	1,4722.
Baldriansäure	1,406.
Retinilēn	1,5214.
Retinaphtēn	1,4975.
Gewürznelkenöl	1,502.
Kohlenwasserstoff der Aethalsäure	1,4508.
Wachholderöl	1,474.
Orangeöl	1,474.
Bigaredeöl	1,476.
Bergamottöl	1,468.
Pfeffermünzöl, trocken	1,4663.
,, feucht	1,465.

Essigsaures Methyloxyd	1,3631.
Ameisensäure	1,3639.
Petrolēn	1,4855.

§. 95. *Verhalten der organischen Stoffe gegen das polarisirte Licht.*

Circularpolarisation. Unter Circular- oder Kreispolarisation wird das Vermögen mehrerer Flüssigkeiten verstanden, die Polarisationsebene polarisirter Strahlen, welche durch sie hindurchgehen, bei einer gewissen Höhe der flüssigen Schicht um eine bestimmte Anzahl Grade theils rechts oder links, theils gar nicht abzulenken. Diese Eigenschaft verschiedener Flüssigkeiten wurde zuerst von *Biot* beobachtet, und in neuester Zeit haben besonders *Biot*, *Deville*, *Capitain* und *Suberain*, so wie *Ventzke* und *Mitscherlich* Untersuchungen über das Rotationsvermögen verschiedener organischer Flüssigkeiten angestellt *).

Durch diese Untersuchungen hat sich ergeben, dass oft gleich zusammengesetzte oder isomere Verbindungen ein verschiedenes Rotationsvermögen besitzen, und dass dieselbe Verbindung durch Behandlung mit Säuren und Basen modificirt, d. h. in andere isomere (oder polymere?) Verbindungen übergeführt werden kann, deren Verschiedenheit von der ursprünglichen Substanz sich öfters nur durch das verschiedene Ablenkungsvermögen erkennen lässt. So ist z. B. das Ablenkungsvermögen des Terpentinöls *links;* die feste Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure besitzt das gleiche Rotationsvermögen. Wird aber aus dieser Verbindung das Terpentinöl durch Basen abgeschieden, so besitzt es kein Rotationsvermögen mehr.

So ist nach *Capitain* und *Souberain* (Annal. der Pharmaz. 34; 318)

das Rotationsvermögens	des	Terpentinöls	$C_{20}\ H_{16}$	links.
,, ,,	,,	Citronenöls	$C_{10}\ H_8$	rechts.
,, ,,	,,	Prinercynöls	$C_{10}\ H_8$	rechts.
,, ,,	,,	Cebenbinöls	$C_{15}\ H_{12}$	links.
,, ,,	,,	Wachholderöls	$C_{15}\ H_{12}$	links.
,, ,,	,,	Terebens	$C_{20}\ H_{16}$	Null.
,, ,,	,,	Terebileus	$C_{20}\ H_{16}$	Null.
,, ,,	,,	Colophens	$C_{20}\ H_{16}$	Null.

§. 96. Nach *Bouchardat* (L. Institut 1843, Nro. 511) drehen Auflösungen von *Morphin*, *Brucin*, *Strychnin*, *Narkotin* und *Chinin*

*) Der Apparat, welchen sich *Souberain* bedient, ist abgebildet in Annal. de chimie et de phys. 64; 401, und der von *Ventzke* in Ed. u. March. Journal 25; 65. Der Nörrembergische Apparat soll der bequemste sein (man vergl. Handwörterbuch der Chemie 2; 303).

die Polarisationsebene nach links, und zwar am stärksten Narkotin und Strychnin. Dieses Vermögen wird beim Morphin durch die Verbindung mit Säuren gar nicht verändert, beim Chinin stark vermehrt, bei Strychnin und Brucin geschwächt, und beim Narkotin geht die Drehung nach rechts über. Wird die Basis durch Ammoniak wieder abgeschieden, so erlangen sie ihr ursprüngliches Rotationsvermögen wieder, bis auf das Narkotin, welches dasselbe gänzlich verloren hat. *Cinchonin* allein besitzt ein Ablenkungsvermögen nach rechts; Säuren vermindern dasselbe, durch Ammoniak wird es wieder hergestellt. *Piperin* und *Harnstoff* wirken nicht auf das polarisirte Licht.

§. 97. Der Rohrzucker geht bei der Gährung, vor seinem Zerfallen in Kohlensäure und Weingeist, in nicht krystallisirbaren Zucker über. Dieselbe Veränderung erleidet er auch durch Säuren. Der Rohrzucker lenkt nach rechts, und der nicht krystallisirbare Zucker nach links ab. Diese Umänderung durch Säuren geht nur allmälig vor sich, und die Schnelligkeit ist nach *Biot* (Compt. rendus 17; 752) abhängig von der Natur und Quantität der Säure, so wie von der Temperatur. Durch Vergleichung der Anzahl Grade für die Ablenkung nach rechts vor, und für die nach links nach der Zersetzung durch Säuren ergibt sich, dass sich für gleiche Volumen und Dicke der Schicht die letztere zur ersteren verhält für die Schwefelsäure wie 0,417 : 1, für die Salzsäure wie 0,380 : 1, und für die Salpetersäure wie 0,394 : 1.

Nach *Ventzke* bringen keine Circularpolarisation hervor: *Mannit*, *Glycerizyn*, *Glycyloxydhydrat*, *Leimzucker*, *arabisches Gummi*, *Gummi* durch Gährung erhalten, *Stärke* in Wasser und Weingeist gelöst, *Caramel*, *Glucinsäure*, *Apoglucinsäure*, *Weingeist*, *Essigsäure* etc.

Die Untersuchungen von *Ventzke* und *Souberain* über das Rotationsvermögen der verschiedenen Zuckerarten, so wie über Salicin, Phloridzin etc. sind im speziellen Theil dieses Werkes mitgetheilt.

Das polarisirte Licht ist nach *Mitscherlich* ein Mittel, um die Veränderungen, welche in einer Gruppe von Atomen statt findet, zu beobachten. Weinsäure und Traubensäure, welche in ihren chemischen Verhältnissen sehr mit einander übereinkommen, unterscheiden sich hinreichend durch das Verhalten zum polarisirten Lichte. Die Weinsäure besitzt nämlich in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, die Polarisationsebene zu drehen; Traubensäure hingegen besitzt diese Eigenschaft nicht; dieselbe mangelt auch der Citronensäure, der Bernsteinsäure und vielen andern Säuren. Eine hohe Temperatur vermehrt das Drehungs-

vermögen der Weinsäure, und ebenso die Verbindung mit den Basen; so ist z. B. das Drehungsvermögen des weinsauren Natron-Antimonoxyds siebenmal und das der Doppelverbindung von weinsaurem Natron und weinsaurer arsenigen Säure viermal so gross als das der reinen Säure.

Dieses Drehungsvermögen und die Steigerung desselben durch Verbindungen, so wie die Lichtbrechungsverhältnisse hängen jedenfalls mit den Atomvolumen und den Verdichtungsverhältnissen der einzelnen Atome in den zusammengesetzten zusammen; die physikalischen Verhältnisse der organischen Verbindungen gewinnen immer mehr an Bedeutung, und es möchte die Zeit nicht mehr so entfernt sein, wo sie uns wichtige Aufschlüsse über die innere Constitution der Körper zu geben vermögen.

Analyse der organischen Verbindungen.

§. 98. Der analytische Theil der organischen Chemie hat die Aufgabe:

1) *Die verschiedenen Elementarstoffe und das relative Verhältniss der einfachen Atome derselben zu ermitteln, aus welchen die organischen Verbindungen bestehen. Organische Elementaranalyse.*

2) *Die absolute Anzahl der einzelnen Atome festzustellen, welche sich zu den zusammengesetzten Atomen vereinigt haben, d. h. das Atomgewicht und die Ordnung der organischen Verbindung zu bestimmen, und*

3) *die Mittel anzugeben, durch welche eine organische Verbindung erster und höherer Ordnung in ihre nähern Bestandtheile zerlegt werden kann.*

§. 99. Je einfacher die Zusammensetzung, und je kleiner das Atomgewicht einer organischen Verbindung ist, je bestimmter ihre chemischen (sauren und basischen) Eigenschaften derselben hervortreten, desto niedriger ist die Ordnung, zu welcher die Verbindung gehört. Je grösser aber die Zahl der einzelnen Atome ist, je mehr Elementarstoffe mit einander verbunden sind, und je indifferenter die Verbindung erscheint, desto mehr ist Ursache vorhanden, dieselbe zu einer höhern Ordnung zu rechnen. Das einfachste Mittel, die nähere Zusammensetzung einer organischen Verbindung erster und höherer Ordnung zu bestimmen, ist, sie aus ihren nähern Bestandtheilen, d. h. aus ihren zusammengesetzten Radicalen darzustellen. Da diess aber, weil nur wenige Radicale im isolirten Zustande bekannt sind (§. 5), in den meisten Fällen nicht geschehen kann, und namentlich in der Natur Verbindungen höherer Ordnung vorkommen, welche künstlich noch nicht dargestellt werden konnten, so müssen solche Verbindungen durch passende Einwirkungen in ihre nähern Bestandtheile zerlegt werden. Sehr oft aber ist es, wegen der

Leichtigkeit, mit welcher sich die organischen Radicale zersetzen, zweifelhaft, ob die Produkte, welche bei der Zerlegung einer organischen Verbindung erhalten werden, wirklich die nähern Bestandtheile derselben sind, oder ob nicht Radicalzersetzungen statt gefunden haben. Diese sich hieraus ergebende Ungewissheit wird noch dadurch vergrössert, dass die Produkte der Zersetzung je nach den einwirkenden Stoffen verschieden sind, und dass daher oft mit gleichem Rechte verschiedene Ansichten über die Zusammensetzung ein und derselben Verbindung geltend gemacht werden können. Hierin liegt ein Grund, warum von verschiedenen Chemikern, auch wenn sie in den Prinzipien, nach welchen die organischen Verbindungen zusammengesetzt zu betrachten sind, übereinstimmen, oft ganz verschiedene Formeln für die gleiche Substanz aufgestellt werden.

I.

Organische Elementaranalyse.

§. 100. Durch die organische Elementaranalyse soll, ohne Rücksicht auf die zusammengesetzten Radicale, im Allgemeinen das absolute Verhältniss der Elementaratome zwischen den Bestandtheilen, aus welchen die organische Substanz besteht, ermittelt werden. Da die eigentlichen Bestandtheile der organischen Verbindungen *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Stickstoff* sind, so ist zu untersuchen: *wie viele einzelne Atome von den genannten Elementen eine bestimmte Quantität der organischen Substanz enthält*. Diess geschieht *durch eine vollständige Verbrennung der organischen Verbindung mittelst Sauerstoff, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird. Diese Verbrennung muss in Apparaten vorgenommen werden, welche eine vollständige Aufsammlung der Verbrennungsprodukte gestatten.* Da *ein* Atom Kohlensäure *einem* Atom Kohlenstoff, und *ein* Atom Wasser *einem* Atom Wasserstoff entspricht, so gibt die Zahl der gefundenen Kohlensäureatome und die Zahl der gefundenen Wasseratome die Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome an, welche die Quantität der organischen Substanz enthielt, welche der Analyse unterworfen wurde. Besteht die organische Verbindung nur aus *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*, so muss die Summe der gefundenen Atomgewichte genau das Gewicht der untersuchten Substanz angeben; enthält der organische Körper zugleich noch *Sauerstoff*, so ergibt sich dessen Quantität durch den Verlust; so viel nämlich der gefundene

Kohlenstoff und Wasserstoff weniger als der zur Untersuchung verwandte Körper wiegen, ist als Sauerstoff in Rechnung zu bringen. Ebenso wird bei Verbindungen, welche aus *Kohlenstoff, Wasserstoff* und *Stickstoff* bestehen, die Quantität der letztern durch den Verlust bestimmt; enthalten aber die Verbindungen ausser Stickstoff noch *Sauerstoff*, so muss das Gewicht des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs direkt, und nur das des Sauerstoffs durch den Verlust gefunden werden.

Geben z. B. 150 Milligramme einer organischen Verbindung nach vollständiger Verbrennung

524 Milligramme Kohlensäure oder $\frac{524}{22} = 24$ At. Kohlensäure und

54 „ Wasser „ $\frac{54}{9} = 6$ „ Wasser,

so erhalten 150 Milligramme der Verbindung

$24 \,.\, 6 = 144$ Milligramme Kohlenstoff und

$6 \,.\, 1 = 6$ „ Wasserstoff

$= 150$ „

Werden aber nur

440 Milligramme Kohlensäure oder $\frac{440}{22} = 20$ At. Kohlensäure und

54 „ Wasser „ $\frac{54}{9} = 6$ „ Wasser

erhalten, so ist die relative Zusammensetzung der Substanz:

$20 \,.\, 6 = 120$ Milligramme Kohlenstoff,

$6 \,.\, 1 = 6$ „ Wasserstoff,

$3 \,.\, 8 = 24$ „ Sauerstoff,

$= 150$ „

vorausgesetzt, dass der Körper frei von Stickstoff war.

Enthalten die organischen Verbindungen noch Chlor, Brom, Schwefel etc., so müssen die Quantitäten derselben durch besondere Versuche bestimmt werden.

Die organischen Verbindungen, welche zur Analyse benutzt werden sollen, müssen vollständig rein sein. Sind dieselben fest und besitzen sie die Fähigkeit, zu krystallisiren, so können sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Viele pulverförmige Stoffe bestehen aus microscopischen, vollständig ausgebildeten Krystallen. Das Microscop ist daher in solchen Fällen ein vortreffliches Hülfsmittel, um sich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen. Körper, welche einen constanten Schmelzpunkt, und, wenn sie flüchtig sind, einen constanten Siedpunkt haben, können in der Regel für rein gelten. Ferner müssen die zu untersuchenden Stoffe vor der Analyse vollständig von dem nicht chemisch gebundenen Wasser befreit werden, was in passen-

den Austrocknungsapparaten geschieht, welche zugleich die Anwendung einer so hohen Temperatur gestatten, als der Stoff, ohne eine Zersetzung zu erleiden, ertragen kann. Flüssigen und flüchtigen Verbindungen wird das Wasser meistens durch Chlorcalcium entzogen.

§. 101. *Zur vollständigen Verbrennung* des *Kohlen-* und *Wasserstoffs* einer organischen Verbindung wird entweder *reines Sauerstoffgas*, oder ein *Sauerstoff-haltiger Körper*, welcher in hoher Temperatur seinen Sauerstoff an die organische Substanz abgibt, wie chlorsaures Kali, Kupferoxyd, Chromsäure etc. angewandt; oder es erfolgt dieselbe durch *gleichzeitige Anwendung* von *Sauerstoffgas* und *oxydirten Stoffen*.

Schon *Lavoisier* suchte durch Verbrennen der organischen Substanz in reinem Sauerstoffgas die Zusammensetzung derselben zu ermitteln; auch *Theod. v. Saussure* analysirte auf gleiche Weise. Da das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäuregas sein Volumen nicht verändert, so kann, bei Stickstoff-freien Verbindungen, aus der Volumenverminderung nach der Verbrennung der Gehalt an Wasserstoff gefunden werden.

Gay-Lussac und *Thenard* waren jedoch die ersten, welche genaue Elementaranalysen unternahmen. Sie bedienten sich zur Verbrennung statt Sauerstoffgas, chlorsaurem Kali. Es wurde die genau gewogene organische Substanz mit einem grossen Ueberschuss von chlorsaurem Kali, dessen Menge ebenfalls genau bestimmt war, innig gemengt, das Gemenge in einem glühenden, aufrecht stehenden Rohre plötzlich verbrennt, und die Gase über Quecksilber in einer Glocke aufgefangen (Recherches physic. chimiques 2; 269). Die gebildete Kohlensäure wurde durch Kali entfernt, und aus dem Verluste die Menge des Kohlenstoffs berechnet. Das zurückgebliebene reine Sauerstoffgas wurde genau gemessen, und aus dem Volumen das Gewicht desselben bestimmt. Da ein Mass Sauerstoffgas genau eine Mass Kohlensäuregas liefert, da ferner die Menge des Sauerstoffgases, welche sich aus dem chlorsauren Kali entwickelte, bekannt war, so musste bei der Verbrennung von aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, das erhaltene Gasgemenge gleich sein dem Rauminhalte des Sauerstoffgases, welches aus dem chlorsauren Kali frei werden musste, weniger dem Sauerstoff, welcher mit dem Wasserstoff in Verbindung gegangen ist.

Das durch den Versuch erhaltene Kohlensäure- und Sauerstoffgas musste zusammen um so viel weniger, als die organische Substanz und das aus dem chlorsauren Kali abgeschiedene Sauerstoffgas, wiegen, als Wasser gebildet wurde; dieser Verlust wurde daher als Wasser in Rechnung gebracht und aus demselben der Wasserstoff gefunden. Enthielt der organische Körper zugleich noch Sauerstoff, so wurde dessen Menge bestimmt, indem zu dem Gewichte des erhaltenen Sauerstoffgases noch das Gewicht des Sauerstoffs der Kohlensäure und des Wassers gerechnet, und von der Gesammtquantität die Menge des Sauerstoffs,

welche aus dem chlorsauren Kali frei werden musste, abgezogen wurde. Der Rest gab den Sauerstoffgehalt der organischen Substanz an.

Berzelius (dessen Lehrbuch 3. Aufl. 6; 39) wandte zuerst horizontal liegende gläserne Verbrennungsröhren an. Sein Apparat gestattete eine langsame Verbrennung und eine direkte Bestimmung des Wasserstoffs. Das organische Oxyd wurde allein oder in Verbindung mit Bleioxyd sehr innig mit einem Gemenge von 1 Theil chlorsaurem Kali mit 10—12 Theilen geschmolzenem Chlornatrium gemischt, und in eine lange, an einem Ende verschlossene Röhre gebracht. Die Verbrennung geschah durch Erhitzen kleiner Stellen nach und nach, und der Zusatz von Kochsalz verhinderte eine zu rasche Entwicklung von Sauerstoffgas. Das Wasser wurde in einer kleinen, mit Chlorcalciumstücke gefüllten und vorher tarirten Röhre, und das Kohlensäuregas und das überschüssige Sauerstoffgas in einer mit Quecksilber gefüllten Glocke aufgefangen. Aus der erhaltenen Quantität Kohlensäure wurde der Kohlenstoff, aus der des Wassers der Wasserstoff berechnet, und was am ursprünglichen Gewichte der organischen Substanz fehlte, wurde als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Enthalten die organischen Stoffe Stickstoff, so lässt sich das chlorsaure Kali zur Verbrennung nicht anwenden, weil die Bildung von salpetriger Säure nicht vermieden werden kann. Dasselbe wurde zuerst von *Gay-Lussac* durch Kupferoxyd ersetzt, dessen Vorzüge so allgemein anerkannt sind, dass es, nur wenige Fälle ausgenommen, ausschliesslich zur Oxydation benutzt wird.

Der Apparat von *Berzelius* gestattete, weil die Kohlensäure als Gas bestimmt wurde, nur die Anwendung kleiner Quantitäten der organischen Substanz.

Prout (Phylosophical Transactions 1827; 355) verbrannte die zu untersuchende Substanz mit Kupferoxyd in einem Apparate, der zugleich ein bestimmtes Mass Sauerstoffgas enthielt. Nach der Verbrennung wurde das reducirte Kupferoxyd durch den Sauerstoff wieder vollständig oxydirt. Blieb das Volumen des Sauerstoffs unverändert, so enthielt der organische Körper Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser; hatte sich nach dem Versuche die Menge des Sauerstoffs vergrössert, so enthielt der Körper mehr Atome Sauerstoff als Atome Wasserstoff; hatte sich aber dessen Volumen vermindert, so waren mehr Wasserstoffatome vorhanden. Aus der erhaltenen Kohlensäure, und aus der Quantität des ab- oder zugenommenen Sauerstoffs konnte die Zusammensetzung der organischen Substanz leicht ermittelt werden. Die Apparate von *Hermann* (Pogg. Annal. 18; 368) und *Brunner* (ibid. 26; 497) sind nach ähnlichem Principe construirt.

Eine neue Epoche für die organische Elementaranalyse beginnt mit *Liebig*. In seinem Apparate können grössere Quantitäten von den organischen Stoffen, als im *Berzelius*'schen Apparate der Analyse unterworfen werden, weil nicht allein das Wasser, sondern auch die Kohlensäure dem Gewichte nach bestimmt, und die letztere nicht als Gas

erhalten wird; ausserdem hat derselbe den grossen Vorzug, dass er leicht zu handhaben ist. Seine Methode gründet sich auf eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz mittelst Kupferoxyd, und bei sehr Kohlenstoff-reichen und Chlor-haltigen Verbindungen mittelst chromsaurem Bleioxyd, Auffangen des gebildeten Wassers in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre, und der Kohlensäure in einem mit einer concentrirten Kalilösung gefüllten Apparats.

§. 102. *Liebigs Methode* (Handwörterbuch der Chemie 1; 359—400). Die von *Liebig* zur quantitativen Bestimmung des *Kohlen-* und *Wasserstoffs* einer organischen Verbindung erfundene Apparate bestehen:

1) aus einem 15—18 Zoll langen und 4—5 Linien weiten Glasrohr. Der hintere Theil der Röhre ist zu einer aufwärts gebogenen Spitze ausgezogen und verschlossen. In dieser Röhre wird der mit Kupferoxyd gemengte organische Körper verbrannt; sie wird desshalb die *Verbrennungsröhre* genannt.

Mit derselben ist durch einen gutschliessenden Kork in Verbindung

2) eine kleine, mit Chlorcalciumstücke gefüllte und mit einer Kugel versehene, an beiden Enden offene Glasröhre, in welcher das bei der Verbrennung gebildete Wasser aufgefangen wird. Mit diesem Chlorcalciumrohre ist mittelst Kautschuk

3) ein Kugelapparat vereinigt, welcher zum Theil mit einer concentrirten Kalilösung gefüllt ist, und zur Absorption der Kohlensäure dient.

Die Chlorcalciumröhre und der Kugelapparat werden vor der Verbrennung genau gewogen, und aus der Gewichtvermehrung nach derselben der Wasserstoff und der Kohlenstoff berechnet.

Der Ofen, in welchem die Verbrennung vorgenommen wird, ist aus Eisenblech, 22—24 Zoll lang und 3 Zoll hoch; der Boden ist 3 Zoll breit und mit Einschnitten in Gestalt eines Rostes versehen, die einen halben Zoll von einander entfernt sind. Die Wandungen erweitern sich nach oben bis zu $4\frac{1}{2}$ Zoll. Der ganzen Länge nach sind in dem Ofen in Zwischenräumen von 3—4 Zoll Träger von Eisenblech angebracht, wodurch derselbe in Fächer getheilt wird. An der vordern Wand ist eine runde Oeffnung eingeschnitten, durch welche der mit dem Chlorcalciumapparat verbundene Theil der Verbrennungsröhre hindurchgeht.

In der Abbildung sind die einzelnen Theile des Apparats mit einander verbunden.

1. Verbrennungsofen u. Verbrennungsröhre. 2. Chlorcalciumröhre. 3. Kaliapparat.

1. 2. 3.

Das *Kupferoxyd* wird am besten durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd gewonnen. Die Zersetzung muss vollständig sein, die Hitze darf aber nicht bis zum vollständigen Schmelzen des Kupferoxyds gesteigert werden. Je stärker dasselbe erhitzt wurde, desto schwerer und weniger hycroscopisch ist es. Es wird fein zerrieben und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das Kupferoxyd, welches durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst kohlensaurem Kali oder Natron und Glühen des erhaltenen Niederschlags erhalten wird, ist sehr locker, sehr hycroscopisch, und in den meisten Fällen weniger anwendbar, als das aus dem salpetersauren Salz erhaltene.

Vor der Anwendung zur Analyse muss das Kupferoxyd stets ausgeglüht und so heiss als möglich in Glasröhren eingefüllt werden, welche an Grösse der Verbrennungsröhre gleich kommen. Die Glasröhren werden sogleich luftdicht mit einem Kork verschlossen; überhaupt ist bei allen Operationen darauf zu achten, dass die Luft so wenig als möglich mit dem Kupferoxyd in Berührung komme.

Das *chromsaure Bleioxyd*, welches zur Analyse benutzt werden soll, wird durch Fällen von saurem chromsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags erhalten. Dasselbe wird getrocknet, dann bis zum Schmelzen erhitzt, und nach dem Erkalten zu feinem Pulver zerrieben. Es ist nicht hycroscopisch, und desshalb zu genauen Wasserstoffbestimmungen besonders geeignet.

Das zur Aufnahme des Wassers bestimmte *Chlorcalcium* wird am besten im stark ausgetrockneten, aber nicht geschmolzenen Zustande angewandt; es ist dann sehr porös, und besitzt in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, Wasser zu absorbiren. Pulverförmig darf es nicht in die Röhre gebracht werden, auch muss das Herausfallen durch etwas Baumwolle, welche vornen und hinten in die Röhre gelegt wird, verhindert werden.

Die zur Absorption der *Kohlensäure* bestimmte *Kalilauge* muss ein spezifisches Gewicht von 1,25 bis 1,27 haben. Natronlauge kann nicht angewandt werden, weil dieselbe zu stark schäumt. Sein Gewicht muss nicht mehr als 60 Gramm betragen. Der Apparat wird so weit mit

Kalilauge gefüllt, dass die untern Kugeln bei horizontaler Lage abgesperrt sind, aber über jeder noch ein kleiner leerer Raum sich befindet. Die aufrecht stehenden Kugeln müssen frei von Lauge sein. Ist zu viel Lauge in dem Apparat, so ist, wenn nach der Verbrennung ein luftverdünnter Raum durch die Absorption der Kohlensäure entsteht, ein Zurücksteigen der Lauge zu befürchten, weil keine Luft von aussen durchdringen kann.

Die *Verbrennungsröhren* müssen von gutem, Blei-freien, sehr schwer schmelzbaren Glase sein; das beste ist das böhmische Kaliglas. Erweicht sich das Glas in hoher Temperatur, so müssen die Röhren mit dünnem Blech von Kupfer, Messing oder Eisen umwickelt werden.

§. 103. *Verfahren bei festen, nichtflüchtigen, aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen.*

Von den festen Stoffen werden 400—600 Milligramme in einem Platintiegel abgezogen, und in demselben mit etwas reinem Kupferoxyd mittelst eines kleinen Glasstabs innig gemengt. In die Verbrennungsröhre wird ein wenig ausgeglühtes dünnes Kupferblech gebracht, welches vor der Spitze liegen bleibt. In die Röhre werden 1½ bis 2 Zoll hoch warmes Kupferoxyd, und auf dieses die Mischung der organischen Substanz durch einen kleinen Trichter mit kurzem und weitem Hals gebracht. Es wird nun sogleich von dem noch warmen Kupferoxyd bis 2 Zoll hoch nachgeschüttet, und dasselbe mit der Mischung durch einen starken langen Messingdraht, an welchem vorn mehrere Windungen, wie an einem Korkbohrer angebracht sind, durch Auf- und Niederbohren in der Röhre innig gemischt. Diese Mengung mit neuen Portionen Kupferoxyd wird so lange wiederholt, bis die Röhre zur Hälfte mit der Mischung gefüllt ist und dann der noch leere Raum der Röhre mit reinem Kupferoxyd angefüllt. (Sind die Substanzen, welche verbrannt werden sollen, nicht pulverförmig, so werden sie in einer kleinen Reibschaale von Porcellan mit rauhem Boden zuerst mit etwas sehr fein geriebenem Kupferoxyd innig gemengt; die weitere Mengung geschieht in der Röhre, wie so eben angegeben wurde.)

Um das hycroscopische Wasser, welches das Kupferoxyd während des Mengens angezogen hat, zu entfernen, dient eine kleine Handluftpumpe, mittelst welcher die Luft so langsam als möglich aus der Röhre herausgezogen wird. Durch einen Hahn wird wieder äussere Luft, welche durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, eingelassen, und das Auspumpen und Einlassen von Luft öfters wiederholt. Die Verbrennungsröhre wird nun in den Verbrennungsofen, welcher so aufgestellt ist, dass nur ein schwacher Luftzug von unten statt findet, eingelegt, sogleich

durch einen ausgetrockneten Kork mit der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat verbunden, und dem ganzen Apparat die Stellung, wie in der Abbildung gegeben. Bevor die Verbrennung beginnt, muss derselbe auf luftdichte Verschliessung geprüft werden, indem durch Saugen an der Kaliröhre etwas Luft aus dem Apparat entfernt wird; dadurch steigt die Kalilauge $1\frac{1}{2}$—2 Zoll hoch in die grössere Kugel, und verändert sich der Stand der Lauge nach mehreren Stunden nicht, so schliesst der Apparat.

Die *Verbrennung* wird auf folgende Weise vorgenommen. Zuerst wird derjenige Theil der Röhre, welcher mit reinem Kupferoxyd gefüllt ist, nach und nach von vorn nach hinten durch lebhaft brennende Kohlen bis zum Glühen erhitzt. Dieser Theil der Röhre muss, so lange die Operation dauert, fortdauernd glühen, damit keine unverbrannten Theile entweichen können. Auch können gleich im Anfang an die hintere Spitze einige glühende Kohlen gelegt werden. Eine besondere Aufmerksamkeit verlangt der Kork, durch welchen der Chlorcalciumapparat mit der Verbrennungsröhre verbunden ist, und aus der Oeffnung des Ofens hervorragt. Bei zu starker Erhitzung würde sich derselbe verkohlen, und das Resultat der Analyse wäre unbrauchbar. Sobald die Entwicklung von Kohlensäure beginnt, was am Kaliapparat sogleich beobachtet werden kann, indem die Blasen zuerst theilweise, und später, wenn die Luft entfernt ist, vollständig verschluckt werden, muss die Erhitzung der Röhre so geleitet werden, dass die Entwicklung der Blasen nicht zu rasch und nicht zu langsam von statten geht, was am besten dadurch erreicht wird, dass stets nur kleine Stellen der Röhre von allen Seiten durch Umgebung mit glühenden Kohlen rasch und auf einmal erhitzt werden, so dass auf jede Sekunde eine Blase Gas kommt.

Ist die Verbrennung beendigt, so hört die Gasentwicklung plötzlich auf, und die Kalilauge steigt langsam in die mit dem Chlorcalciumapparate verbundene Kugel. Der Kaliapparat wird nun horizontal gestellt, und hat die Lauge die Hälfte der Kugel eingenommen, so dringt durch den nun zum Theil entleerten Raum der untern Kugeln äussere Luft ein, wodurch das weitere Zurücksteigen verhindert wird (man vergl. oben). Sind aus dem hintern Theil des Ofens die Kohlen entfernt, so wird die Spitze abgebrochen, dem Kaliapparate wieder die geneigte Stellung, wie während der Verbrennung, gegeben, und durch Saugen an dem Kaliapparat Luft durch denselben gezogen, um noch die in der Verbrennungsröhre etc. vorkommende Kohlensäure mit dem Kali in Berührung zu bringen. Die einzelnen Theile des Apparats

werden nun getrennt, und aus dem Gewicht der Kohlensäure und des Wassers der Kohlen- und Wasserstoffgehalt der Substanz, wie oben angegeben wurde, bestimmt.

Zur Verbrennung von Indigo, Steinkohlen und andern sehr Kohlenstoff-reichen Verbindungen dient *chromsaures Bleioxyd*, aus welchem sich während des Erhitzens fortwährend Sauerstoffgas entwickelt, wodurch der Rest von Kohlen, welcher bei Anwendung von Kupferoxyd nicht mehr verbrennt, weil in der nächsten Umgebung das Oxyd reducirt ist, vollständig oxydirt wird.

Auch bei Chlor-haltigen organischen Verbindungen wird zur Verbrennung chromsaures Bleioxyd genommen, weil bei Anwendung von Kupferoxyd flüchtiges Chlorkupfer entsteht, wodurch die Wasserstoffbestimmung unrichtig wird.

§. 104. *Verfahren bei flüssigen und flüchtigen, aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen.*

Flüssige und flüchtige Verbindungen werden in kleine Glaskugeln eingeschlossen, welche in einer $1\frac{1}{2}$—2 Zoll langen Spitze münden. Die Kugeln werden zuerst leer gewogen, dann erwärmt, um die Luft auszudehnen. Die offene Spitze wird nun in die Flüssigkeit getaucht; nach dem Erkalten füllen sich die Kugeln zum Theil mit derselben an. Ist zu wenig Flüssigkeit in die Kugel getreten, so wird sie abermals erwärmt; es bildet sich etwas Dampf, und durch denselben wird die Luft fast vollständig ausgetrieben. Die Spitzen werden nun zugeschmolzen, die Kugeln abermals gewogen, wodurch das Gewicht der Flüssigkeit erhalten wird. Bei leicht flüchtigen Stoffen reichen 2 Kügelchen aus; haben sie aber einen hohen Siedpunkt, so wird die Flüssigkeit in 3 Kügelchen vertheilt. 4—500 Milligramme reichen zur Analyse aus; mehr anzuwenden ist nicht rathsam. In die Verbrennungsröhre wird zuerst eine Schicht Kupferoxyd, dann ein Kügelchen, dessen Spitze im Momente des Hineinfallens abgebrochen wird, gebracht; das Kügelchen wird wieder mit einer Lage von zwei Zoll Kupferoxyd bedeckt etc. und dann die Röhre so schnell als möglich ganz mit Kupferoxyd gefüllt. Da bei flüchtigen Stoffen keine Luftpumpe angewandt werden kann, so muss die Luft so viel wie möglich ausgeschlossen bleiben. Es wird nun der vordere Theil der Röhre, welcher reines Kupferoxyd enthält, nach und nach bis zum Glühen erhitzt. Um die Wirkung der strahlenden Wärme auf die Kügelchen zu verhindern, dient ein doppelter Schirm von Eisenblech, welcher hinter die glühenden Kohlen gestellt wird. Gleich im Anfang müssen an die Spitze der Verbrennungsröhre einige glühende Kohlen gebracht werden. Ist der vordere Theil der Röhre ganz glühend, so wird der

Stelle, an der sich das erste Kügelchen befindet, eine glühende Kohle genähert. Die Luft, welche noch in demselben zurückgeblieben, treibt, indem sie sich ausdehnt, die Flüssigkeit vollständig aus der offenen Spitze heraus, welche von dem Kupferoxyd aufgenommen wird. Dieselbe verflüchtigt sich nach und nach, die Dämpfe streichen über das glühende Kupferoxyd und verbrennen vollständig. Lässt die Gasentwicklung nach, so wird die zweite Kugel entleert. Bei sehr flüchtigen Stoffen muss die Erwärmung mit grösster Vorsicht geschehen, weil sich leicht zu viel Dampf auf einmal entwickelt, und ein Theil davon unoxydirt entweicht. Wird die Gasentwicklung schwächer, so wird nach und nach die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben.

Fette Oele und ähnliche Stoffe werden in einer kleinen Pipette abgewogen, und tropfenweise in der Verbrennungsröhre so mit dem Kupferoxyd gemischt, dass zwischen jeden Tropfen eine Schicht Oxyd kommt. Das Gewicht des Oels ergibt sich, indem die Pipette nach der Entleerung wieder gewogen wird. Stoffe, welche fest und flüchtig sind, aber, wie z. B. Campher, nicht gut zerrieben werden können, werden in kleinen Stückchen in die Röhre gebracht, und bei der Verbrennung langsam in Gas verwandelt.

Mitscherlich verbindet die Verbrennungsröhre nicht durch einen Kork, sondern durch eine Kautschukröhre mit dem Chlorcalciumapparat. Die Verbrennungsröhre ist vorn gekrümmt und zu einer Spitze ausgezogen, welche in die Kugel der Chlorcalciumröhre mündet. Die Füllung geschieht durch das hintere offene Ende, welches nachher zugeschmolzen wird (dessen Lehrbuch 13. Aufl. 1; 272).

Hess ersetzt den *Liebig's*chen Verbrennungsofen mit einem Weingeistlampenofen (Pogg. Annal. 46; 179).

Dumas und *Stass* (Annal. der Pharmaz. 38; 141) verbrannten bei ihren Versuchen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs, Graphit und Diamant gleichzeitig durch Kupferoxyd und Sauerstoffgas. Das Sauerstoffgas wurde zuerst über Kalkmilch aufgefangen, und durch tropfenweises Zufliessen von Kalkwasser aus dem Gasometer in den Verbrennungsapparat getrieben; das Gas ging ausserdem noch durch eine 1 Meter lange und 2 Centimeter weite, mit Bimssteinstücken gefüllte Glasröhre, welche mit Aetzkalilauge getränkt waren. Um es wasserfrei zu machen, wurde es über Stücke von festem Kali, dann über Glasstücke, welche mit Schwefelsäure befeuchtet waren, und zuletzt durch eine lange, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre geleitet, die zuvor mit Schwefelsäure getränkt wurden. Zur Erlangung genauer Resultate, behauptet *Dumas*, müsse wenigstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ Gramm der organischen Substanz verbrannt werden, was ohne Anwendung von Sauerstoffgas nicht vollständig geschehen könne.

Erdmann und *Marchand* wenden zur Verbrennung Stickstoff-freier Verbindungen gleichzeitig, wie *Dumas* und *Stass*, Sauerstoffgas und Kupferoxyd an (deren Journal 27; 29). Ihr Apparat besteht 1) aus einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometer, 2) aus einem mit Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat, 3) aus einer U-förmig gebogenen, mit festen Kalistücken gefüllten Glasröhre, 4) aus der an beiden Enden offenen Verbrennungsröhre, 5) aus dem Chlorcalciumrohr, 6) aus dem *Liebig*'schen Kaliapparat, und 7) aus einer U-förmigen, mit Kalistücken gefüllten Glasröhre. Die einzelnen Theile des Apparats werden in der Ordnung, wie sie angegeben sind, durch Kautschukröhren mit einander verbunden. In die Verbrennungsröhre kommt a) 3 bis 4 Zoll vom hintersten Ende, welches mit dem Gasometer in Verbindung steht, ein Propf von Asbest oder von Kupferdrehspähnen, b) eine Lage von reinem Kupferoxyd. c) Kupferoxyd und organische Substanz, welche in der Röhre mit dem angegebenen Bohrer gemengt werden, d) abermals eine Lage von 6—8 Zoll reinem Kupferoxyd. Als Verbrennungsofen benutzen sie den Lampenapparat von *Hess*. Der vordere Theil des Kupferoxyds wird zuerst zum Glühen erhitzt. Beginnt die Verbrennung, so wird der Hahn am Gasometer ein wenig geöffnet, und ein schwacher Strom Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet; später wird der Strom etwas verstärkt, um allen Kohlenstoff zu verbrennen. Entweicht reines Sauerstoffgas, so wird der Gasometer geschlossen, und der im Apparat sich befindliche Sauerstoff durch einen Strom atmosphärischer Luft verdrängt.

Dieser Apparat hat den Vortheil, dass das reducirte Kupfer durch das Sauerstoffgas immer wieder oxydirt wird, und daher mehrere Analysen nach einander gemacht werden können, weil sich in der Verbrennungsröhre immer ausgeglühtes Kupferoxyd befindet. Bei sehr flüchtigen Verbindungen, bei welchen überhaupt das Sauerstoffgas ganz entbehrt werden kann, ist der Apparat weniger anwendbar.

Einige Chemiker bringen bei Kohlenstoff-reichen Verbindungen in den hintern Theil der Verbrennungsröhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit 10—12 Theilen vollkommen reinem Quarzsand, welches zuletzt, wenn die Verbrennung aufgehört hat, erhitzt wird.

§. 105. *Verfahren bei Stickstoff-haltigen organischen Verbindungen.*

Enthalten die organischen Verbindungen ausser Kohlen- und Wasserstoff noch Stickstoff und Sauerstoff, so kann allein nur der Sauerstoff durch den Verlust bestimmt werden (§. 101).

Bei der Analyse wird der Stickstoff entweder rein als Gas, oder in Verbindung mit Wasserstoff, als Ammoniak erhalten. Im erstere Falle werden aus den Raumverhältnissen die Gewichtsverhältnisse, und im letztern aus dem Gewichte des erhaltenen Ammoniaks der Stickstoff berechnet.

§. 106. *Bestimmung des Stickstoffs als Gas nach dem Volumen.* Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs nach dem Volumen

ist mit mehr Schwierigkeiten verbunden, als die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und kann auch nicht mit der gleichen Genauigkeit ausgeführt werden. Die Unsicherheit wird noch dadurch erhöht, dass sich bei der Verbrennung der Stickstoff-haltigen Substanz mit Kupferoxyd sehr oft Stickoxydgas bildet, welches einen doppelt so grossen Raum einnimmt als das Stickstoffgas, und weil der Apparat mit Luft erfüllt ist. Diese Luft muss daher entweder vor der Verbrennung vollständig entfernt, oder es muss dessen Stickstoffgehalt nach der Verbrennung in Abzug gebracht werden. Der Stickstoff kann nicht gleichzeitig mit dem Kohlen- und Wasserstoff der organischen Substanz gefunden, sondern es muss zu dessen quantitativer Bestimmung jedesmal eine besondere Quantität benutzt werden. Jede Stickstoff-haltige Verbindung gibt mit einem Ueberschuss von Kalihydrat erhitzt Ammoniak, wesshalb das Vorkommen von Stickstoff in organischen Körpern leicht erkannt werden kann.

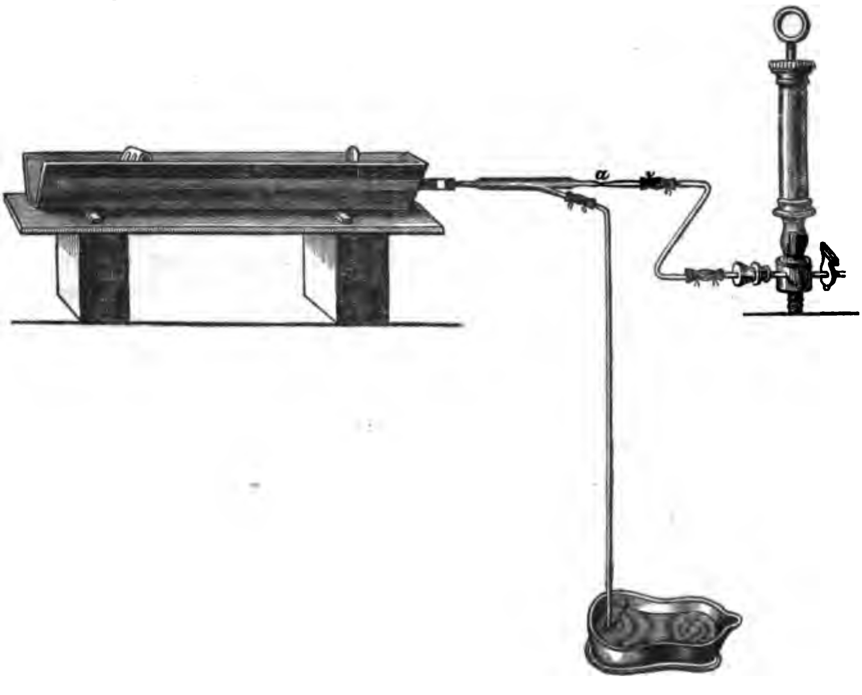
Nach *Gay-Lussac* muss das Stickoxydgas, wenn es bei der Verbrennung gebildet wurde, noch in der Verbrennungsröhre wieder zersetzt werden, was am besten durch fein vertheiltes metallisches Kupfer, welches vor das Kupferoxyd gelegt wird, geschieht. *Dumas* wendet metallisches Kupfer an, welches durch Wasserstoffgas reducirt wurde; er oxydirt fein zerschnittenes Kupferblech unter der Muffel, und reducirt es nachher. *Liebig* benutzt metallisches Kupfer, welches bei der Analyse organischer Stoffe erhalten wurde.

§. 107. *Liebig* verfährt auf folgende Weise (Handwörterbuch I. 305): Auf den Boden einer 18 bis 20 Zoll langen Verbrennungsröhre wird 1) eine 2½ Zoll hohe Lage trockenes Kalkhydrat, 2) eine Zoll hohe Schicht Kupferoxyd, 3) die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd und 4) ein Gemenge von Kupferoxyd mit metallischem Kupfer gebracht. Die Verbrennungsröhre steht in Verbindung 1) mit einer 12 Zoll langen mit geschmolzenem Kalihydrat gefüllten Glasröhre und 2) mit einer graduirten Glocke, welche zum Theil mit Quecksilber gefüllt, und durch Quecksilber gesperrt ist. Die Gasleitungsröhre reicht über die Oberfläche des Quecksilbers in der Glocke, in welche noch ein Stück Kalihydrat gebracht werden kann. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird vollständig von dem Kali absorbirt, und in die Glocke entweicht nur reines Stickstoffgas. Hört die Gasentwicklung auf, so wird das Kalkhydrat stark erhitzt; der Wasserdampf, welcher daraus frei wird, treibt die in der Röhre noch vorhandene Gase vollständig aus. Nach dem Erkalten wird das Wasser von dem Kalk wieder aufgenommen, und aus der Glocke steigt so viel Gas in den Apparat zurück,

als Luft vor der Verbrennung in demselben vorhanden war. Das Gasvolumen in der Glocke entspricht jedoch nicht ganz dem Stickstoffgehalt der organischen Substanz, ohne Zweifel, weil ein Theil des Sauerstoffs der Luft in der Verbrennungsröhre in Verbindung mit Kohlenstoff und Wasserstoff verschwindet. Aus dem Volumen des erhaltenen Gases wird nun, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, das Gewicht des Stickstoffs berechnet und zu der erhaltenen Quantität nach *Liebig* noch *ein* Prozent hinzugerechnet. 1000 Kubikcentimenter Stickstoffgas wiegen 1,26 Gramm bei 0^0 und 760 M.M. Barometerstand. (Spez. Gewicht des Gases = 0,970 nach *Dumas* und *Boussingault*; Atomgewicht 175.)

§. 108. *Dumas* entfernt vor der Verbrennung die Luft vollständig aus dem Apparate. Seine Methode ist folgende (Handbuch der angewandten Chemie 5; 19):

In die Verbrennungsröhre wird 1) eine 6 Zoll lange Lage vollkommen trockenes und reines kohlensaures Bleioxyd oder kohlensaures Kupferoxyd, 2) ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferdrehspähnen, 3) die mit Kupferoxyd gemengte Substanz, 4) ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferdrehspähnen, und 5) reines Kupferoxyd gebracht. Die Verbrennungsröhre wird mit einer dreischenklichen Röhre mittelst eines Korkes verbunden, und der Kork mit Siegellack überzogen.



Der eine horizontale Schenkel steht mit einer Handluftpumpe, und der andere abwärtsgehende mit einer 30 Zoll langen Gasentwicklungsröhre in Verbindung, welche in ein kleines Gefäss mit Quecksilber taucht. Die Verbindung der einzelnen Theile geschieht durch Kautschukröhren. Der Apparat wird luftleer gepumpt, wodurch das Quecksilber 27—28 Zoll hoch in der Röhre steigt; der Apparat schliesst, wenn sich das Quecksilber in dieser Höhe erhält. Es wird nun mittelst einer Spirituslauge, oder durch einige glühende Kohlen an dem hintersten Theile der Verbrennungsröhre etwas kohlensaures Gas entwickelt, der übrige Theil des Apparats aber durch einen Schirm gegen die Einwirkung der strahlenden Wärme geschützt. In dem Verhältniss, als sich die Kohlensäure entwickelt, fällt das Quecksilber in der Röhre. Der Apparat wird wieder luftleer gemacht, dann abermals etwas Kohlensäuregas entwickelt, und die Operation noch 3—4 Mal oder so lange wiederholt, bis das Gas vollständig vom Kali absorbirt wird. Auf diese Weise wird derselbe vollständig von der atmosphärischen Luft befreit. Es wird nun der mit der Luftpumpe verbundene Schenkel der Glasröhre bei *a* zugeschmolzen, die Luftpumpe entfernt, und mit der langen Gasentwicklungsröhre eine, zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, graduirte Glocke in Verbindung gesetzt.

Die Verbrennung wird auf gewöhnliche Weise vorgenommen, die Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, und der Stickstoff sammelt sich in der Glocke als Gas an. Nach beendigter Verbrennung wird nochmals Kohlensäuregas aus dem kohlensauren Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre entwickelt, wodurch das noch vorhandene Stickstoffgas in die Glocke getrieben wird. Dieselbe wird nun, durch eine aufgeschliffene Glasplatte geschlossen, in ein grosses Gefäss mit Wasser gebracht, und der Deckel entfernt; Quecksilber und Kalilauge treten heraus und werden durch Wasser ersetzt. Ist das Stick-

stoffgas mit Wasser gesättigt, so wird sein Volumen bestimmt, und aus demselben, nach statt gefundener Correction, das Gewicht berechnet.

§. 109. Eine andere, jedoch nur bei Stickstoff-reichen Verbindungen, anwendbare Methode ist folgende von *Liebig:* Es wird das Verhältniss bestimmt, in welchem sich bei der Verbrennung Kohlensäure und Stickstoffgas entwickeln, indem das Gasgemenge in kleinen graduirten, 15—16 Zoll langen, ½ Zoll weiten Glasröhren über Quecksilber aufgefangen wird. Das Verhältniss beider Gase ergibt sich nach der Absorption der Kohlensäure mittelst Kali. Das Gas muss in mehreren Röhren aufgefangen (weil sich das Verhältniss beider Gase während der Verbrennung nicht immer gleich bleibt), und aus dem Ganzen das Mittel genommen werden. Ist nun durch eine andere Analyse der Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz ermittelt, so ergibt sich der Stickstoffgehalt sehr leicht; besteht z. B. das Gasgemenge aus 3 Mass Kohlensäure und 1 Mass Stickstoffgas, so enthält der organische Stoff auf 3 At. Kohlenstoff 1 At. Stickstoff. Es ist daher nicht nöthig, die organische Substanz vor der Verbrennung zu wägen.

Mitscherlich sammelt sämmtliches Kohlensäure- und Stickstoffgas in einer graduirten Glocke, entfernt dann die Kohlensäure durch Kali, und berechnet aus dem zurückbleibenden Stickstoffgas den Prozentgehalt desselben. Dabei geht aber das Gas verloren, welches nach dem Versuche in dem Apparat zurückbleibt.

Soll aus einem bestimmten Volumen Stickstoffgas das Gewicht desselben berechnet werden, so muss stets auf die Temperatur, den Barometerstand und den Feuchtigkeitszustand des Gases Rücksicht genommen werden.

Nach den Bestimmungen von *Rudberg* (Pogg. Annal. 41; 271) dehnt sich trockene atmosphärische Luft von 0° bis 100° in dem Verhältniss von 1000 : 1365 aus. Die Ausdehnung ist eine vollständig gleichförmige, d. h. ist die Ausdehnung für $1^{\circ} = x$, so beträgt sie für 2° $2x$ u. s. w.

Folgende Tabelle gibt die Ausdehnung der Gase für jeden einzelnen Grad des hunderttheiligen Thermometers an.

Temperatur in Graden.	Gasvolumen.	Temperatur in Graden.	Gasvolumen.
0°	1,00000	15°	1,05475
1	1,00365	16	1,05840
2	1,00730	17	1,06205
3	1,01095	18	1,06570
4	1,01460	19	1,06935
5	1,01825	20	1,07300
6	1,02190	21	1,07665
7	1,02555	22	1,08030
8	1,02920	23	1,08395
9	1,03285	24	1,08760
10	1,03650	25	1,09125
11	1,04015	26	1,09490
12	1,04380	27	1,09855
13	1,04745	28	1,10220
14	1,05110	29	1,10585

100000 Mass Luft nehmen also bei 14° einen Raum von 105110 Mass ein. Da sich nun die spezifischen Gewichte der Gase, aus welchen bei Analysen der Prozentgehalt berechnet werden muss, auf 0° beziehen, so muss, wie sich von selbst versteht, wenn das Gas bei höhern Temperaturen gemessen wird, die derselben entsprechende Ausdehnung in Abzug gebracht werden. Wurden z. B. 60 C. C. Gas bei 14° erhalten, so ergibt sich das Volumen des Gases durch folgende Gleichung:

$$105110 : 100000 = 60 : 57,064 \text{ C. C.}$$

Der Raum ist jedoch selbst bei gleicher Temperatur verschieden gross, je nach dem Barometerstand, und aus dem *Mariotte*'schen Gesetze geht hervor, dass das Volumen im umgekehrten Verhältniss zum Druck steht. Ist das Volumen eines Gases bei 760 Millimeter Barometerstand, oder bei dem Normaldruck der Luft 60 C. C., so ergibt sich das Volumen des Gases für einen Barometerstand von 740 Millimeter durch folgende Gleichung:

$$740 : 760 = 60 : 61,62,$$

vorausgesetzt, dass die Tension des Gases gleich ist dem Luftdruck; diess ist der Fall, wenn die Flüssigkeit, durch welche das Gas abgesperrt wird, innerhalb und ausserhalb der Röhre gleich hoch steht. Die Wannen, welche zum Auffangen des Gases dienen, müssen daher die Einrichtung haben, dass die Cylinder oder Glocken, in welchen sich das Gas befindet, gehoben und gesenkt werden können.

Werden die Gase über Wasser aufgefangen, so sättigen sie sich vollständig mit Wassergas, wodurch das Volumen des Gases vergrössert wird. Der Raum, den das Wassergas einnimmt, und welcher sich aus

der Tension desselben ergibt, muss von dem Gesammtvolumen in Abzug gebracht werden. Die Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich aus folgender Tabelle von *Magnus* (Pogg. Annal. 61; 247):

Temperatur.	Spannkraft. Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft. Millimeter.
0°	4,525	16°	13,519
1	4,867	17	14,409
2	5,231	18	15,351
3	5,619	19	16,345
4	6,032	20	17,396
5	6,471	21	18,505
6	6,939	22	19,675
7	7,436	23	20,909
8	7,964	24	22,211
9	8,525	25	23,582
10	9,126	26	25,026
11	9,751	27	26,547
12	10,421	28	28,145
13	11,130	29	29,832
14	11,882	30	31,607
15	12,677		

Ist demnach der Druck, unter dem das feuchte Gas steht = 760 Millimeter, und beträgt die Temperatur 15°, so ist die Spannkraft des Wasserdampfes bei dieser Temperatur = 12,67 Millimeter. Also

760 — 12,67 = 747,16 M.M.

Der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, ist demnach 747,16 Millimeter. Werden nun bei einer Analyse 60 C.C. Gas bei einem Barometerstand von 760 Millimeter und 15° erhalten, so wird das Volumen des trockenen Gases durch folgende Rechnung gefunden. Der Druck, den das Gas erleidet, ist = 747,16 M.M.

760 : 747,16 = 60 : 58,95 C.C. bei 15°.
58,95 C.C. Gas bei 15° betragen bei 0° 55,90, denn
1,05475 : 100000 = 58,95 : 55,90 C.C.

Auch müssen die Messungen, wenn das Gas über Quecksilber aufgefangen wird, gleich nach beendigtem Versuche vorgenommen werden, weil, wie *Faraday* gezeigt hat (Pogg. Annal. 8; 124) trockene Gasarten sich gegen Luft austauschen.

§. 110. *Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.*

Gay-Lussac hat schon längst durch Versuche nachgewiesen,

dass sich Wasserstoffgas entwickelt, wenn Stickstoff-freie organische Verbindungen mit Kalihydrat zusammengeschmolzen werden, indem das Hydratwasser zersetzt, und der Sauerstoff desselben zur Oxydation des Kohlen- und Wasserstoffs der organischen Substanz verwandt wird.

Aus den Untersuchungen von *Dumas* über die Einwirkung des Kalihydrats auf organische Verbindungen (Annal. de Chimie et de Physique 73; 113) geht hervor, dass Stickstoff-haltige Körper mit einer hinreichenden Menge Kalihydrat erhitzt, ihren ganzen Stickstoffgehalt in Verbindung mit Wasserstoff als Ammoniak verlieren.

Varrentrapp u. *Will* (Annal. der Pharmaz. 39; 257—296) haben sich überzeugt, dass bei sehr Stickstoff-reichen Substanzen, wie bei Harnsäure, Melamin etc. im Anfang der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwandt wird, sondern dass ein Theil desselben mit Kohlenstoff sich zu Cyan vereinigt, dass aber bei Anwendung eines hinreichenden Ueberschusses von Alkalihydrat und einer nicht zu niedrigen Temperatur jede Cyan- oder Stickstoff-haltige Verbindung, welche den Stickstoff nicht als Salpetersäure enthält, so zersetzt wird, dass als Endprodukt sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden wird.

Dieses Verhalten des Kalihydrats zu Stickstoff-haltigen Verbindungen, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure enthalten, haben *Varrentrapp* u. *Will* zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen benutzt. Ihre Methode besteht darin, dass das Ammoniak, welches sich entwickelt, vollständig durch eine Säure aufgefangen, das erhaltene Ammoniaksalz in Platinsalmiak übergeführt, und aus dem Gewichte desselben die Quantität des Stickstoffs berechnet wird.

§. 111. Als Zersetzungsmittel der Stickstoff-haltigen Substanz, nämlich um den Kohlen- und Wasserstoffgehalt derselben zu oxydiren und den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, bedienen sich *Varrentrapp* u. *Will* einer Mischung von 1 Theil Natronhydrat und 2 Theilen gebranntem Kalk. Der ätzende Kalk wird mit der Auflösung des Natronhydrats gelöscht, die Mischung in einem Tiegel geglüht, fein zerrieben und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Diese Mischung schmilzt nicht in hoher Temperatur. Das Natronhydrat ist dem Kalihydrat vorzuziehen, weil, um eine nicht schmelzbare Mischung zu erhalten, 3 Theile Kalk auf 1 Theil Kali genommen werden muss, und dieselbe ausserdem schneller feucht wird, als die Mischung mit Natronhydrat.

Die Operation wird in einem *Liebig*'schen Verbrennungsrohre

vorgenommen. In dieselbe kommt 1) eine Lage von der Mischung von Kalk und Natronhydrat, 2) die fein zerriebene und ausgetrocknete Stickstoff haltige Substanz, welche, wenn sie viel Stickstoff enthält, mit etwas Zucker gemengt wird, 3) wieder eine Lage des Natronkalks, welcher mit der organischen Substanz mit dem Bohrer innig gemengt wird, und 4) so viel Natronkalk, dass die Röhre bis zu einem Zoll damit gefüllt ist. Vor die Mischung wird ein Stöpsel von Asbest gelegt, um das Ueberführen von Staubtheilchen zu verhindern. Mit der Verbrennungsröhre ist mittelst eines Korks ein mit verdünnter Salzsäure gefüllter Kugelapparat verbunden.

Glüht der vordere Theil der Röhre, so wird die Mischung der organischen Substanz nach und nach erhitzt. Die Kohlensäure bleibt mit dem Natron verbunden, während das Ammoniak entweicht und von der Salzsäure absorbirt wird. Die Zersetzung muss ununterbrochen erfolgen, denn hört die Ammoniakentwicklung nur kurze Zeit auf, so steigt die Flüssigkeit in die Röhre zurück. Der Zusatz von Zucker verhindert die zu rasche Ammoniakbildung. Hört die Gasentwicklung auf und erscheint die Mischung vollkommen weiss, so wird die hintere Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen und Luft durch den Apparat gesaugt.

Stickstoff-haltige Flüssigkeiten werden in kleinen Glaskugeln abgewogen und die Analyse wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen.

Wird Cyankalium, cyansaures Kali oder Paracyan mit einem Ueberschuss von Kalihydrat in der Rothglühhitze zusammengeschmolzen, so entweicht Ammoniak, und im Rückstand lässt sich keine Spur von Cyan nachweisen. Nur muss so viel Hydrat angewandt werden, dass durch den Sauerstoff des Hydratwassers sämmtlicher Kohlenstoff oxydirt wird, was leicht durch das Weisswerden der Mischung zu erkennen ist. Je nach dem Gehalt an Kohlenstoff, welchen die organische Substanz enthält, und je nach der Temperatur entwickeln sich bei der Zersetzung neben Ammoniak auch permanente Gase, wie Grubengas, Elaylgas, Wasserstoffgas, oder ein Gemenge derselben; ferner flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin. Aber selbst die Stickstoff-reichsten Ver-

bindungen enthalten noch so viel Kohlenstoff, dass der Wasserstoff des Wassers, welcher frei wird, indem der Sauerstoff den Kohlenstoff oxydirt, vollständig hinreicht, um den ganzen Stickstoffgehalt in Ammoniak zu verwandeln.

§. 112. Ist die Operation beendigt, so wird zu der Salmiakhaltigen Flüssigkeit ein Ueberschuss von Chlorplatinlösung gesetzt, und das Ganze in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet. Der trockene Rückstand wird mit einem Gemenge von 2 Volumen Weingeist und 1 Volumen Aether übergossen; in demselben ist der Platinsalmiak vollständig unlöslich, während das überschüssige Chlorplatin mit Leichtigkeit gelöst wird. Der Platinsalmiak wird mit der Mischung von Weingeist und Aether auf einem Filter vollständig ausgewaschen und dann vorsichtig bei 100° getrocknet. 100 Theile Platinsalmiak entsprechen 6,31 Theilen Stickstoff. Wird der Platinsalmiak geglüht, so bleibt metallisches Platin zurück; 100 Theile metallisches Platin sind gleich 14,25 Theilen Stickstoff.

Durch die Methode von *Varrentrapp* und *Will* hat die Stickstoffbestimmung denselben Grad der Genauigkeit erhalten, als die des Kohlen- und Wasserstoffs, und sie ist in allen anwendbaren Fällen bei weitem der frühern Methode, nach welcher der Stickstoff als Gas erhalten wurde, vorzuziehen. *Varrentrapp* und *Will* haben durch eine Reihe von Analysen die Genauigkeit ihrer Methode nachgewiesen.

Die Einwendungen von *Reiset* (Compt. rend. XV. 154), dass durch den Stickstoffgehalt der Luft, bei der Zersetzung der organischen Substanz durch Kalihydrat, ebenfalls Ammoniak gebildet, und dadurch der Stickstoffgehalt vergrössert werde, und dass auch Stickstoff-freie Substanzen beim Glühen mit Kalihydrat Ammoniak entwickeln, sind von *Will* (Annal. der Pharmaz. 45; 95) wiederlegt worden. Es versteht sich jedoch von selbst, dass das Natronhydrat, welches zur Zersetzung dient, keine Spur von salpetersauren Salzen enthalten darf.

§. 113. Enthalten die organischen Verbindungen *Chlor*, so kann dasselbe nicht auf die gewöhnliche Weise, durch salpetersaures Silberoxyd, bestimmt werden, weil die meisten Chlorhaltigen Stoffe in Wasser unlöslich sind, das salpetersaure Silberoxyd aber nur in der wässerigen Lösung angewandt werden kann.

Sind die Verbindungen flüchtig, wie Chloräthyl, Chlormethyl etc., so werden sie, in kleinen Glaskügelchen eingeschlossen, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre über ein glühendes Gemenge von Kalihydrat mit 3 Theilen Kalkhydrat geleitet. Nach dem Erkalten wird die

Masse vorsichtig in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, und aus der filtrirten Lösung das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Nicht flüchtige indifferente Chlorverbindungen werden auf gleiche Weise behandelt; nur wird dieselbe mit einem Theil des Gemenges von Kali und Kalk innig gemischt, in den untern Theil der Verbrennungsröhre gebracht und mit einer Lage von 3—4 Zoll von Kali-Kalk bedeckt; die Erhitzung geschieht langsam von vorn nach hinten.

Besitzen die Chlorverbindungen saure Eigenschaften, wie die Chlorspiroylsäure, so werden sie in einen Ueberschuss von verdünnter Kalilauge gelöst. Die Lösung wird vorsichtig am besten in einer kleinen Platinschaale zur Trockniss verdunstet und der Rückstand geglüht. Häufig tritt, noch ehe die Schaale glüht, plötzlich ein Glühen durch die ganze Masse ein. Die zersetzte Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure gesättigt, und wie gewöhnlich verfahren.

Bromverbindungen werden ganz wie die Chlorverbindungen analysirt.

§. 114. Die Bestimmung des *Schwefels* in organischen Verbindungen kann in der Regel nicht durch Oxydation mittelst Salpetersäure geschehen, weil die Oxydation meistens nur unvollständig erfolgt, indem, wie ich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Senföl und Schwefeläthyl gezeigt habe, eigenthümliche Schwefelverbindungen gebildet werden, welche der weitern Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. Vollständig oxydirt wird jedoch der Schwefel, wenn die Verbindung über ein glühendes Gemenge von 2 Theilen kohlensaurem Baryt und 1 Theil salpetersaurem Kali oder Natron geleitet wird. Die Operation wird in der Verbrennungsröhre vorgenommen, die jedoch enger und kleiner, wie gewöhnlich, sein kann. Ist die Verbrennung beendigt und die Röhre erkaltet, so wird sie in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, und aus dem abgeschiedenen schwefelsauren Baryt die Menge des Schwefels berechnet.

II.

Bestimmung des Atomgewichts der organischen Verbindungen.

§. 115. Die richtige Bestimmung des Atomgewichts der organischen Verbindungen gehört zu den wichtigsten Aufgaben der analytischen organischen Chemie. Schon bei vielen unorganischen

Verbindungen ist es sehr schwierig, mit Gewissheit die Anzahl der einzelnen Atome anzugeben, aus welchen dieselben bestehen, und noch bei weitem mehr ist diess bei den organischen der Fall, wegen der viel complicirtern Atomverhältnisse derselben.

§. 116. *Bestimmung des Atomgewichts der organischen Radicale.* Die Atomgewichte der organischen Radicale werden auf gleiche Weise, wie die der Elemente, gefunden. Da sich Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. genau nach denselben Atomverhältnissen mit den zusammengesetzten Radicalen, wie mit den Elementarstoffen verbinden, so wird meistens aus dem Atomgewichte einer Sauerstoffverbindung das Atomgewicht des organischen Radicals berechnet. Besitzt die organische Verbindung saure oder basische Eigenschaften, so ergibt sich das Atomgewicht aus ihrer Sättigungscapacität. Bei den indifferenten Verbindungen böherer Ordnung sind zunächst durch passende Zersetzungen die nähern Bestandtheile zu ermitteln. Sind die Verbindungen flüchtig, so lässt sich aus dem spezifischen Gewicht ihre Dämpfe, und ebenso aus den Atomvolumenverhältnissen der nicht flüchtigen in den meisten Fällen das Atomgewicht und folglich auch die Anzahl der einzelnen Atome im zusammengesetzten Radicale bestimmen.

§. 117. *Bestimmung des Atomgewichts der organischen Säuren.* Die meisten organischen Säuren enthalten in ihrem isolirten Zustande chemisch gebundenes Wasser oder Hydratwasser, welches nur durch Salzbasen ausgeschieden werden kann; ausserdem haben manche noch Krystallwasser, welches sie meistens bei 110° bis 120° verlieren. Ist die Menge des Krystallwassers bekannt, so ergibt sich die Menge des chemisch gebundenen Wassers, wenn eine bestimmte Quantität der Säure mit Wasser und einer genau gewogenen Menge fein zerriebenem und reinem Bleioxyd, welches im Ueberschuss angewandt werden muss, digerirt, und das Gemenge im Wasserbade so lange ausgetrocknet wird, bis kein Gewichtsverlust mehr statt findet. Was die getrocknete Masse weniger wiegt, als die angewandte Säure nebst dem Bleioxyd, entspricht dem mit der Säure verbundenen Wasser. Manche Säuren erleiden jedoch bei der Behandlung mit einem Ueberschuss von Bleioxyd einen grössern Verlust, als dem Hydratwasser entspricht, weil noch aus den Bestandtheilen der Säuren Wasser gebildet wird. Es werden daher genauere Resultate durch die Analyse einer neutralen Verbindung der Säure mit einer unorganischen Basis erhalten. Ist die Quantität der unorganischen Basis bekannt, so ergibt sich die mit derselben verbundene Säuremenge aus dem Verlust.

§. 118. Als unorganische Basis wird entweder Bleioxyd oder

Silberoxyd gewählt. Das Bleioxyd gibt mit den meisten organischen Säuren Wasser-freie Verbindungen; es hat jedoch den Nachtheil, dass es sich mit den Säuren in mehreren Verhältnissen vereinigt, und desshalb oft Gemenge verschiedener Verbindungen erhalten werden. *Berzelius* stellt die neutrale Bleiverbindung durch tropfenweises Zusetzen von salpetersaurem Bleioxyd in die neutrale Kali- oder Natronverbindung, dar. Ist das Bleisalz im Ueberschuss, so enthält der Niederschlag stets von demselben beigemengt. Basische Verbindungen werden erhalten entweder durch Anwendung von basischem salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, oder durch Behandlung der neutralen Verbindung mit Ammoniak.

Berzelius analysirt die vollständig ausgetrocknete Bleiverbindung auf folgende Weise (dessen Lehrbuch 3. Auflage 6; 35): Dieselbe wird in einer kleinen und gewogenen Schaale von Porcellan oder Glas schnell so erhitzt, dass sich die Masse an einem Punkt am Rande entzündet; sie glimmt dann meistens von selbst fort. Ist die organische Substanz vollständig verbrannt, so bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und metallischem Blei zurück. Es wird nun das Gewicht von beiden bestimmt, und das Bleioxyd durch verdünnte Essigsäure gelöst. Das zurückgebliebene Blei wird nach dem Auswaschen mit Weingeist gewogen, und als Bleioxyd in Rechnung gebracht.

Dieser Versuch muss jedoch einigemal mit kleinen Quantitäten wiederholt werden. Auch schreibt *Berzelius* vor, die gleiche Verbindung mehrmalen nacheinander darzustellen, um die Ueberzeugung zu erhalten, dass nicht ein zufälliges Gemenge von mehreren Verbindungen analysirt wurde.

Ist die mit dem Bleioxyd verbundene organische Säure flüchtig, so kann das Salz durch Schwefelsäure zersetzt werden. Die Verbindung wird in einer kleinen tarirten Platinschaale mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen, und das Ganze bei der gelindesten Wärme auf der Spirituslampe zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird nach und nach bis zum Glühen erhitzt, und aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz das Bleioxyd berechnet.

§. 119. Das *Silberoxyd* bildet meistens neutrale wasserfreie Salze, welche leicht analysirt werden können; sie eignen sich daher besonders gut zur Bestimmung der Sättigungscapacität der organischen Säuren. Das ausgetrocknete Silbersalz wird in einem kleinen Porcellantiegel nach und nach bis zum Glühen erhitzt; nach vollständiger Verbrennung bleibt metallisches Silber zurück, welches als Silberoxyd berechnet wird; der Gewichtsverlust gibt die Menge der mit dem Oxyd verbundenen Säure an.

§. 120. Ist das Atomgewicht der organischen Säuren bestimmt, so ist es zweckmässig, einen Theil des Blei- oder Silbersalzes der Elementaranalyse zu unterwerfen. Ist die Analyse richtig aufgeführt worden, und war die Verbindung rein, so muss der Sauerstoffgehalt der Säure immer in einem einfachen multiplen Verhältniss zum Sauerstoffgehalt der Basis stehen.

Auch die Verbindungen des Aethyloxyds mit den organischen Säuren, welche stets wasserfrei sind, eignen sich vorzüglich zur Atombestimmung derselben; die Aethyloxydverbindung wird der Elementaranalyse unterworfen.

Folgende Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

Analyse und Atombestimmung der Benzoesäure. Liebig und *Wöhler* fanden in

0,600 Gramm benzoesaurem Silberoxyd

0,2965 Gramm Benzoesäure
0,3035 „ Silberoxyd.

Das Atomgewicht der Benzoesäure ist daher 113,7. H = 1.

3035 : 2965 = 116,30 : 113,7.

0,600 Gramm benzoesaures Silberoxyd gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,797 Gramm Kohlensäure oder $\frac{0,797}{22}$ = 36,25 At. oder 0,21738 Gr. Kohlenstoff.

0,122 „ Wasser „ $\frac{0,122}{9}$ = 13,55 „ „ 0,01355 „ Wasserstoff.

0,3035 „ Silberoxyd „ $\frac{0,3035}{116,30}$ = 2,61 „ „ 0,30350 „ Silberoxyd.

0,06553 „ Sauerstoff „ $\frac{0,0655}{8}$ = 8,10 „ „ 0,06555 „ Sauerstoff.

0,60000 Gramm.

Nun besteht das Salz aus 1 At. Silberoxyd und 1 At. Benzoesäure; die Atomverhältnisse in einem Atom Benzoesäure sind daher folgende:

2,61 : 36,25 = 1 : 13,9 Atome Kohlenstoff.
2,61 : 13,55 = 1 : 5,1 „ Wasserstoff.
2,61 : 8,10 = 1 : 3,1 „ Sauerstoff.

oder in ganzen Zahlen aus:

14 At. Kohlenstoff = 84
5 „ Wasserstoff = 5
3 „ Sauerstoff = 24
= 1 „ Benzoesäure = 113 gefunden 113,7.

Ferner gaben 0,400 Gramm Benzoesäurehydrat:

1,004	Gramm	Kohlensäure	oder	$\frac{1004}{32}$	= 45,64 At.	oder 0,2738 Gr.	Kohlenstoff.
0,180	„	Wasser	„	$\frac{180}{9}$	= 20,00 „	„ 0,0200 „	Wasserstoff.
0,1062	„	Sauerstoff	„	$\frac{0{,}1062}{8}$	= 13,28 „	„ 0,1062 „	Sauerstoff.
						0,4000 Gramm.	

In 1 Atom Benzoesäurehydrat findet sich demnach folgendes Atomverhältniss:

45,64 : 20,00 = 14 : 6,1 At. Wasserstoff.
45,64 : 13,28 = 14 : 4,1 „ Sauerstoff.

oder:

14 At.	Kohlenstoff	= 84.
6 „	Wasserstoff	= 6.
4 „	Sauerstoff	= 34.
= 1 „	Benzoesäurehydrat	= 122.

Die Formel für das Hydrat ist daher $C_{14}\ H_5\ O_3 + H\ O$.

Analyse der Essigsäure. Nach *Berzelius* enthalten 100 Theile wasserfreies essigsaures Bleioxyd:

31,48	Gramm	Essigsäure
68,52	„	Bleioxyd
100,00.		

Das Atomgewicht der Essigsäure ist daher 51,3; denn

68,52 : 31,48 = 111,73 : 51,3.

1,060 Gramm wasserfreies essigsaures Bleioxyd gaben:

0,574	Gramm	Kohlensäure	oder	$\frac{0{,}574}{22}$	= 26,10 At.	oder 0,1566 Gr.	Kohlenstoff.
0,180	„	Wasser	„	$\frac{0{,}180}{9}$	= 20,00 „	„ 0,0200 „	Wasserstoff.
0,727	„	Bleioxyd	„	$\frac{0{,}727}{111{,}7}$	= 6,51 „	„ 0,7270 „	Bleioxyd.
0,1564	„	Sauerstoff	„	$\frac{0{,}1564}{8}$	= 19,55 „	„ 0,1564 „	Sauerstoff.
						1,0600	

Die Atomverhältnisse in einem Atom wasserfreier Essigsäure sind daher:

6,51 : 26,10 = 1 : 4,00 At. Kohlenstoff
6,51 : 20,00 = 1 : 3,06 „ Wasserstoff
6,51 : 19,55 = 1 : 3,00 „ Sauerstoff

oder:

4 At.	Kohlenstoff	= 24
3 „	Wasserstoff	= 3
3 „	Sauerstoff	= 24
= 1 „	Essigsäure	= 51; gefunden 51,3.

Analyse des cuminsauren Aethyloxyds. *Gerhardt* u. *Cahours* erhielten von 0,500 Gramm cuminsaurem Aethyloxyd:

1,364 Gramm	Kohlensäure	oder	$\frac{1,364}{22} = 62,00$	At. oder 0,3720 Gr.	Kohlenstoff.
0,389 „	Wasser	„	$\frac{0,389}{9} = 43,20$	„ „ 0,0432 „	Wasserstoff.
0,0848 „	Sauerstoff	=	$\frac{0,0848}{8} = 10,60$	„ „ 0,5000 „	Sauerstoff.

Nach der Analyse des cuminsauren Silberoxyds enthält die Cuminsäure 3 At. Sauerstoff. 1 At. cuminsaures Aethyloxyd enthält demnach 4 Atom Sauerstoff. Das Atomverhältniss der Verbindung ist daher folgendes:

10,60 : 62,00 = 4 : 23,5 At. Kohlenstoff.
10,60 : 43,20 = 4 : 16,2 „ Wasserstoff.

Aus der Analyse des Silbersalzes ergibt sich, dass 20 At. Kohlenstoff in einem Atom Cuminsäure enthalten sind. Es wurde also bei der Analyse, da das Aethyloxyd 4 At. Kohlenstoff enthält, ½ At. Kohlenstoff zu wenig erhalten. Die empirische Formel für cuminsaures Aethyloxyd ist $C_{24}\ H_{16}\ O_4$, und die rationale $C_4\ H_5\ O,\ C_{20}\ H_{11}\ O_3$.

§. 121. *Bestimmung des Atomgewichts der organischen Basen.* Die gepaarten Ammoniak-haltigen Basen geben mit Schwefelsäure und Salzsäure meistens krystallisirbare Verbindungen. Aus diesen Salzen lässt sich das Atomgewicht der Basis leicht ermitteln, indem nach der gewöhnlichen Weise die Quantität der Säure bestimmt, und die mit derselben verbundene Basis aus dem Verluste berechnet wird. Enthalten die Salze Krystallwasser, so muss dasselbe durch einen besondern Versuch bestimmt werden.

Liebig hat das Atomgewicht der gepaarten organischen Basen aus der Gewichtszunahme gefunden, welche statt findet, wenn dieselben längere Zeit der Einwirkung von trockenem chlorwasserstoffsaurem Gas ausgesetzt werden. Die Operation wird am besten in einem kleinen Kugelapparat vorgenommen, wie er zur Reduction der Metalloxyde in der unorganischen analytischen Chemie angewandt wird. Durch einen Strom trockener Luft wird das überschüssige salzsaure Gas aus dem Apparat entfernt. Zur Controlle ist die salzsaure Verbindung in Wasser zu lösen, und das Chlor mittelst salpetersaurem Silberoxyd zu bestimmen. Z. B.

0,600 Gramm trockenes Morphium absorbiren 0,076 Gramm salzsaures Gas. Das Atomgewicht des Morphiums ist daher 287,36, denn

76 : 600 = 36,4 : 287,36.

0,365 Gram wasserfreies Morphium gaben:

0,955	Gramm	Kohlensäure oder	$\frac{0,955}{22}$	= 33,41	At. oder	0,26046	Gr. Kohlenstoff.
0,209	„	Wasser =	$\frac{0,209}{9}$	= 23,22	„ „	0,02322	„ Wasserstoff.
0,179	„	Stickstoff =	$\frac{0,179}{14}$	= 1,28	„ „	0,01790	„ Stickstoff.
0,0634	„	Sauerstoff =	$\frac{0,0634}{8}$	= 7,93	„ „	0,06342	„ Sauerstoff.
						0,36500	

1 At. Morphium = 287,36 Theile enthält 1 At. Stickstoff, denn:

365 : 1,28 = 287,36 : 1 At. Stickstoff.

Das Atomverhältniss der übrigen Bestandtheile ist daher:

1,28 : 43,41 = 1 : 34 At. Kohlenstoff
1,28 : 23,22 = 1 : 18,1 „ Wasserstoff
1,28 : 7,93 = 1 : 6,1 „ Sauerstoff

oder:

34 At. Kohlenstoff = 204
18 „ Wasserstoff = 18
6 „ Sauerstoff = 48
= 1 „ Morphium = 284; gefunden 287.

Formel: $N H_3, C_{34} H_{15} O_6$.

§. 122. Die nicht gepaarten Basen, wie das Aethyloxyd, Methyloxyd etc., geben mit den meisten Säuren flüchtige Verbindungen. Die Verbindung der Schwefelsäure mit Aethyloxyd zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Aus der Analyse des schwefelsauren Aethyloxyds ergibt sich als Atomgewicht für das Aethyloxyd die Zahl 37, und aus der Elementaranalyse die Formel $C_4 H_5 O$. Der Weingeist zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 1 At. Aethyloxyd und 1 At. Wasser; er ist daher Aethyloxydhydrat = $C_4 H_5 O, H O$.

§. 123. *Manche Verbindungen höherer Ordnung*, wie Gummi, Zucker, Stärke, Orcin etc. geben, ohne saure Eigenschaften zu besitzen, mit dem Bleioxyd Verbindungen, woraus das Atomgewicht bestimmt werden kann. Bilden die indifferenten organischen Stoffen keine Verbindungen, so müssen sie in ihren nähern Bestandtheilen zerlegt werden. Hieher gehören die Verbindungen der nicht gepaarten organischen Basen mit den organischen Säuren, wie die Fette, die sogannten Aetherarten und manche flüchtige Oele. So bestehen die fetten Körper aus Glycyloxyd und fetten Säuren, und zerfallen bei der Behandlung mit den Hydraten der Alkalien in fettsaure Alkalien und in Glycyloxydhydrat. Das flüchtige Oel von Gaultheria procumbens

ist eine Verbindung von Spiroylsäure mit Methyloxyd, und gibt mit Kalihydrat spiroylsaures Kali und Methyloxydhydrat oder Holzgeist. Wegen der Leichtigkeit jedoch, mit welcher manche Radicale sich zersetzen, ist es sehr oft, wie §. 99 erwähnt wurde, zweifelhaft, ob die nach der Zerlegung erhaltenen Stoffe wirklich die nähern Bestandtheile sind, besonders wenn es nicht möglich ist, die ursprüngliche Substanz wieder aus denselben darzustellen. Im Allgemeinen müssen bei der Zersetzung der organischen Verbindungen in ihre nähern Bestandtheile die gleichen Mittel, wie bei den unorganischen, in Anwendung gebracht werden. Oxydirende und reducirende Körper, unorganische Basen und Säuren etc. sind vorzüglich geeignet, über die Natur einer organischen Substanz Aufschluss zu geben (man vergl. den folgenden Abschnitt: Zersetzungen).

§. 124. *Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe.*

Sind die organischen Verbindungen flüchtig, so lässt sich das Atomgewicht und oft auch die Ordnung derselben aus dem spezifischen Gewicht ihres Dampfes bestimmen. *Dumas* hat dazu ein Verfahren angegeben (Handbuch der Chemie 5; 45), welches ausgezeichnete Resultate gibt, leicht auszuführen ist, und in Folgendem besteht: Die flüchtige Substanz wird in einem Ballon, dessen Rauminhalt genau ermittelt wird, bei einer Temperatur von 20—40° über ihrem Siedpunkte in Dampf verwandelt, und, nach statt gefundener Correction auf 0° und 760 M.M. Barometerstand, das Gewicht desselben bestimmt. Zu dem erhaltenen Gewicht des Dampfes wird das der Luft, welche der Ballon fasst, addirt, und die erhaltene Summe durch das Gewicht eines gleichen Volumens Luft dividirt; der Quotient gibt das spezifische Gewicht des Dampfes an.

Spezielles Verfahren. An den Hals eines gläsern vollkommen trockenen und reinen Ballons wird eine 8—10 Zoll lange Glasröhre von leicht schmelzbarem Glase gelöthet, und dieselbe 2—3 Zoll vom Ballon entfernt, in einem rechten Winkel gebogen. Der unter der Luftpumpe luftleer gemachte Ballon wird mit ausgetrockneter Luft gefüllt, und dann genau gewogen. *Dumas* gibt an, den Ballon 10 Minuten auf der Waage zu lassen, um beobachten zu können, ob sich das Gewicht nicht ändert. Der Ballon wird nun gelinde erwärmt und die Spitze in die flüssige Substanz getaucht; während des Erkaltens steigt dieselbe in den Ballon, um die Luft zu ersetzen, welche durch die Erwärmung ausgetrieben wurde. Bei sehr flüchtigen Stoffen muss die Abkühlung des Ballons durch Auftropfen von Aether befördert werden. 5—10 Gramm der Substanz sind, je nach der Grösse des Ballons, der nicht unter

300 und nicht über 500 Kubikcentimeter fassen soll, hinreichend zum Versuche. Derselbe wird nun nach der Flüchtigkeit der Verbindung im Wasserbade, in einer Chlorcaliumlösung, oder in einem Chlorzinkbade 20—40° über den Siedpunkt erhitzt. Der Ballon muss in die schon heisse Flüssigkeit eingetaucht werden, und während der Operation ganz von derselben umgeben sein, was durch einen zweckmässigen Halter geschieht; nur die Spitze desselben muss hervorragen. Die organische Substanz verwandelt sich nun rasch in Dampf, und findet kein Ausströmen mehr statt, so wird die Spitze mittelst eines Löthrohres und einer Spirituslampe zugeschmolzen, und in demselben Momente die Temperatur der Flüssigkeit, in welcher die Erhitzung statt gefunden, so wie der Stand des Barometers beobachtet. Der Ballon wird nun herausgenommen, nach dem Erkalten sorgfältig abgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Spitze wird unter Quecksilber abgebrochen. War die Luft vollständig ausgetrieben, so füllt das Quecksilber den ganzen Ballon aus. Die Röhre wird nun nahe am Ballon abgeschnitten, das Quecksilber in eine genau graduirte Glasröhre ausgeleert, und dadurch der Cubikinhalt desselben gefunden. War noch etwas Luft im Ballon, so wird deren Quantität erhalten, wenn derselbe ganz mit Wasser gefüllt und die Menge desselben in der graduirten Röhre gemessen wird.

Bestimmung des spezifischen Gewichts des Campherdampfes nach *Dumas.*

Lufttemperatur: 13,5°; Barometerstand: 742 M.M.

Die Spitze des über Kohlenfeuer erhitzten Ballon wurde in geschmolzenen Campher getaucht, und hierauf im Oelbade bis auf 235° erhitzt. Als die Spitze zugeschmolzen wurde, stand jedoch das Thermometer auf 244°.

Gewichtszunahme des Ballons = 0,708 Gramm.
Inhalt des Ballons = 295 Cubikcentimeter.

Das Gewicht des Dampfes ist = 0,708 Gramm + dem Gewicht der Luft, welche der Ballon fasst, bei 742 M.M. Barometerstand und 13,5°.

$$\frac{295 + 0,742}{0,760} = 288 \text{ C.C. Luft.}$$

und

$$\frac{288}{1 + (0,00365 \;.\; 13,5^0)} = 274 \text{ C.C. Luft.}$$

Gewicht der Luft = 274 . 0,0012991 = 0,3559 Gramm.

Das Gewicht des Dampfes ist daher 0,3559 + 0,708 = 1,0639 Gramm.

Die Temperatur beim Zuschmelzen der Spitze des Ballons betrug 244°; diese betragen auf das Luftthermometer reducirt nach *Dulong* und *Petit* 239°. Ferner ist die Ausdehnung des Glases für jeden Thermometergrad $\frac{1}{35000}$ seines Volumens.

Das Volumen des Ballons war daher im Momente des Zuschmelzens

$$295 + \frac{295 \cdot 239}{35000} = 297 \text{ C.Centimeter}$$

und auf 760 M.M. Barometerstand corrigirt ergibt sich

$$\frac{297 \cdot 742}{760} = 290 \text{ C.Centimeter}$$

und auf 0° reducirt

$$\frac{290}{1 + (0{,}00365 \cdot 239)} = 153{,}5 \text{ C.Centimeter.}$$

Folglich wiegen 153,5 C.Centimeter Campherdampf 1,0639 Gramm. Das Gewicht eines Liters Campherdampf ist demnach 6,930 Gramm; denn

1535 : 10639 = 1000 : 6,930.

Nun ist das Gewicht von 1 Liter Luft 1,2991 Gramm und demnach das spez. Gewicht des Campherdampfes = 5,337; denn

6930 : 12991 = 1,000 : 5,337.

Nun ist das

Volumen des aus C_{10} bestehenden Kohlenatomgases	= 8,5609	=	1 Vol.
„ „ „ H_8 „ Wasserstoffatomgases	= 1,1088	=	2 „
folglich 1 Atomvolumen von C_{10} H_8	= 9,4688	=	2 Vol.
+ 1 „ Sauerstoffgas	= 1,1093	=	1 „
= 1 „ Camphergas	10,5781	=	2 Vol.

$$1 \text{ Volumen Camphergas} = \frac{10{,}5781}{2} = 5{,}2890; \text{ gef. } 5337.$$

Mit 1 At. Salzsäuregas verbinden sich 2 At. Camphergas. Nun ist

1 Atomvolumen salzsaures Gas	= 5,0186	=	4 Vol.
+ 2 „ Camphergas	= 21,0562	=	4 „
= 1 „ salzsaures Camphergas	= 26,0750	=	4 Vol.

Kohlensaures Aethyloxyd. Nach *Ettling* ist das spez. Gewicht vom Dampf des kohlensauren Aethyloxyds 4,243.

1 Atomvolumen Kohlensäuregas	= 3,0549	=	2 Vol.
+ 1 „ Aethergas	= 5,1463	=	2 „
= 1 „ kohlensaures Aethergas	= 8,2012	=	2 Vol.

$$1 \text{ Vol. kohlensaures Aethergas} = \frac{8{,}2012}{2} = 4{,}1001; \text{ gef. } 4{,}243.$$

Im kohlensauren Aethyloxyd sind daher die Bestandtheile um die Hälfte verdichtet; meistens jedoch verbindet sich das Aethyloxyd mit der Säure ohne Verdichtung. So fanden *Gerhard* und *Cahours* das spez. Gewicht des Dampfes vom

cuminsauren Aethyloxyd zu 6,65. Die Formel der Verbindung ist C_4 H_5 O + C_{20} H_{11} O_3. Nun ist das

Vol. des aus C_{20} bestehenden Kohlenatomgases		= 16,7260	= 1	Vol.
„ „ „ H_{11} „ Wasserstoffatomgases		= 1,5246	= 2	„
folglich 1 Atomvolumen von C_{20} H_{11}		= 18,2506	= 2	„
+ 3 „ Sauerstoffgas		= 3,3279	= 3	„
= 1 „ Cuminsäuregas		= 21,5785	= 2	„
+ 1 „ Aethergas		= 5,1463	= 2	„
= 1 „ cuminsaures Aethergas		= 26,7248	= 4	„

$$1 \text{ Vol. cuminsaures Aethergas} = \frac{26,7248}{4} = 6,6812; \text{ gef. } 6,65.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe ist daher eine vortreffliche Controlle für die Elementaranalyse.

§. 125. Ebenso kann auch die Bestimmung des Atomvolumens der festen oder flüssigen Verbindungen als Controlle für die Analyse benutzt werden; sie erfordert aber, wie sich von selbst versteht, die genaueste Bestimmung des spezifischen Gewichts der Verbindung. Z. B.

Atomvolumen des baldriansauren Aethyloxyds. Ae O, Va O_3.
Atomgewicht: 1625; spezifisches Gewicht: 0,894. *Otto.*

			berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{1621}{0,894}$	= 1817	1815
„ des Aethyloxyds		= 638	
„ der Baldriansäure		= 1177 (§. 69.)	
= „ des baldriansauren Aethyloxyds		= 1815	

Atomvolumen des Hydrats der Weinsäure. H O, Ta O_5.
Atomgewicht: 9,37; spezifisches Gewicht: 1,75.

			berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{937}{1,75}$	= 535	530
„ des Wassers		= 112	
„ der Weinsäure		= 418	
= „ des Hydrats der Weinsäure		= 530	

Atomvolumen des korksauren Aethyloxyds. Ae O, Su O_3.
Atomgewicht: 1437; spezifisches Gewicht: 1,003.

			berechnet.
Atomvolumen	$= \frac{1437}{1,003}$	= 1433	1430
„ des Aethyloxyds		= 638	
„ der Korksäure		= 792	
„ des korksauren Aethyloxyds		= 1430	

Atomvolumen des Acetons. $C_3\,H_3\,O$.
Atomgewicht: 362; spezifisches Gewicht: 0,7921.

				berechnet.
Atomvolumen		$= \frac{362}{0,7921}$	= 457	462
„	von C_3	= 3 . 132	= 396	
„	„ H_3	= 3 . 22	= 66	
„	„ O		= 0	
„	„ $C_3\,H_3\,O$		= 462	

Das Aceton entsteht aus der Essigsäure durch Verlust von $C\,O_2$, Die Atomvolumen Kohlen- und Wasserstoff im Aceton haben dieselbe Ausdehnung, wie in der Essigsäure. Es geht hieraus hervor, dass das Aceton ein Oxyd $= C_3\,H_3 + O$ und nicht $C_6\,H_5\,O + H\,O$ ist.

Atomvolumen des Kakodyloxyds. Ar $C_4\,H_6 + O$.
Atomgewicht: 1415; spezifisches Gewicht: 1,642.
Atomvolumen des Arseniks: 206 = $\frac{1}{8}$ Condensation.

$$\text{Atomgewicht des Arseniks} = \frac{940}{8} = 117,5$$

und 75 : 117,5 = 132 : 206.

Nun ist das Atomvolumen des Kakodyloxyds

			berechnet.
	$\frac{1415}{1,642}$	= 862	866
Die Rechnung gibt			
Atomvolumen von Ar		= 206	
„ „ C_4	= 4 . 132	= 528	
„ „ H_6	= 6 . 22	= 132	
„ „ O		= 0	
„ „ Ar $C_4\,H_6$, O		= 866	

Atomvolumen des Bittermandelöls. $C_{14}\,H_5\,O + H\,O$.
Atomgewicht: 1325; spezifisches Gewicht: 1,043.

	Atomvolumen		$\frac{1325}{1,043}$	= 1270	1256
	„	von C_{14}	= 14 . 66	= 924	
	„	„ H_5	= 5 . 44	= 220	
	„	„ O		= 0	
	„	„ $C_{14}\,H_5\,O$		= 1144	
+	„	„ H O		= 112	
=	„	„ $C_{14}\,H_5\,O$, H O		= 1256	

Entspräche das Bittermandelöl der Formel $C_{14}\,H_6$, O_2, so wäre das Atomvolumen = (14 . 66 = 924) + (6 . 44 = 264) = 1188. Verwandelt sich daher das Bittermandelöl in Benzoesäurehydrat, so bleibt das Atomvolumen unverändert.

Zersetzungen der organischen Verbindungen.

§. 126. Die Zersetzung der zusammengesetzten Radicale und ihrer Verbindungen erfolgt:

1) *Wenn die einzelnen Atome der zusammengesetzten Radicale sich in andern Verhältnissen zu neuen Radicalen und Verbindungen derselben von ausgezeichneten chemischen Charakteren vereinigen (Umsetzungen);*

2) *wenn durch äussere Einwirkungen die ursprünglichen Affinitätsverhältnisse, welche bei der Bildung der organischen Verbindungen aus Kohlensäure, Wasser etc. unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit der Pflanzen und unter Mitwirkung des Lichts aufgehoben wurden, hervorgerufen werden, und dadurch die zusammengesetzten Atome wieder in ihre einfachen Atome oder in unorganische Verbindungen derselben zu zerfallen streben* (§. 14).

§. 127. Die *Zersetzung* einer organischen Verbindung ist entweder *vollständig* oder *partiell.*

Vollständig ist dieselbe, wenn die organischen Atome, woraus das organische Radical besteht, wieder *gänzlich in ihre einfachen Atomen* zerlegt sind. Mit diesem gänzlichen Zerfallen ist auch jede Spur der organischen Zusammensetzung vernichtet.

Partiell ist die Zersetzung, wenn nur einzelne Atome sich von den zusammengesetzten trennen, und die letztern daher nur in weniger zusammengesetzte übergeführt werden. Da ein organisches Radical nur so lange eins und dasselbe ist, so lange das Mischungsverhältniss seiner zusammengesetzten Atome keine Aenderung erleidet, dasselbe aber momentan in ein anderes übergeht, begabt mit neuen chemischen Charakteren, so wie ihm einzelne Atome entzogen werden, so folgt hieraus, dass jede partielle Zersetzung eines organischen Radicals in der Bildung neuer besteht, und dass ein und dasselbe zusammengesetzte Radical, je nachdem ihm durch verschiedene Einwirkungen,

mehr oder weniger einzelne Atome entzogen werden, die Quelle für eine grosse Zahl neuer organischer Verbindungen sein kann (§. 11).

§. 128. In den organischen Atomen sind die einfachen Atome nur durch chemisch polare Anziehung, aber nicht durch chemischen Gegensatz verbunden. Die Ursache, dass dieselben, wenn sie dem Einfluss der lebenden Wesen entzogen sind, nicht sogleich in ihre einfachen Atome zerfallen, liegt in den chemisch entgegengesetzten Eigenschaften, welche die Radicale den damit verbundenen Stoffen darbieten; denn bei den chemischen Verbindungen kommen zunächst nur die chemischen Verhältnisse der nähern Bestandtheile und nicht die ursprünglichen Affinitäten ihrer Elemente unter einander in Betracht. Die Salpetersäure verbindet sich mit dem Ammoniak, wegen der chemischen Differenz, welche zwischen beiden Verbindungen statt findet, obgleich die ursprüngliche Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff der Salpetersäure grösser ist, als die des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zum Stickstoff. So verbindet sich das Acetyl als Ganzes mit dem Sauerstoff zu Acetyloxyd und Essigsäure, weil es demselben basische Eigenschaften darbietet, wenn gleich die ursprüngliche Affinität des Sauerstoffs zu den einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatomen des Radicals grösser ist, als die Kraft, durch welche diese einzelnen Atome in den zusammengesetzten, und diese durch chemische Anziehung in den organischen Radicalen verbunden sind. Je bestimmter daher die basischen und sauren Eigenschaften der organischen Verbindungen hervortreten, desto beständiger sind im Allgemeinen dieselben. $Ac\ O_3$ ist beständiger als $Ac\ O$, weil die chemischen Charaktere der Essigsäure stärker hervortreten als die des Acetyloxyds, und der Satz, dass wenn ein Element sich in verschiedenen Atomverhältnissen mit dem Radical verbindet, die erstern der in die Verbindung gegangenen Atome inniger gebunden seien, als die später hinzugetretenen, ist nur in beschränktem Masse gültig. Aus demselben Grunde ist Ueberchlorsäure beständiger als Chlorsäure, und diese beständiger als die chlorige und die unterchlorige Säure.

§. 129. Die chemischen Verhältnisse haben auf die Bildung und Zersetzung von organischen Verbindungen den wesentlichsten Einfluss; sie wirken stets den ursprünglichen Affinitäten entgegen, während diese die erstern zu vernichten streben; die *Produkte*, welche durch Zersetzung organischer Verbindungen gebildet werden, sind daher *verschieden:*

1) *je nachdem die chemischen Eigenschaften der bestehenden*

Verbindungen und der, welche sich durch Zersetzung derselben bilden können, oder

2) *die ursprünglichen Affinitäten der Elemente, aus welchen dieselbe bestehen,*

den Sieg davon tragen.

§. 130. Ist die Verwandtschaft des Radicals zu den mit ihm verbundenen Stoffen gering, und können durch Umsetzung der einzelnen Atome des Radicals Verbindungen mit ausgezeichneten chemischen Charakteren entstehen, so ist stets eine grosse Neigung zur Zersetzung vorhanden, und unbedeutende Ursachen sind hinreichend, um schnell dieselbe zu veranlassen, indem in jeder chemischen Verbindung ausserdem jedes Atom sich in einem Zustand befindet, in dem es mit der grössten Leichtigkeit neue Verbindungen einzugehen vermag (Einleitung S. 7 u. 11). Diese Neigung, Verbindungen mit ausgezeichneten chemischen Eigenschaften zu bilden, überwindet oft grosse Verwandtschaften, und sie ist namentlich die Ursache, dass das Wasser, trotz der grossen Affinität, welche zwischen seinen Bestandtheilen statt findet, von vielen organischen Stoffen so leicht zerlegt wird, denn es besteht aus zwei Elementen, von denen das eine die sauren, und das andere die basischen Eigenschaften einer organischen Verbindung zu erhöhen vermag. So bildet sich salpetersaures Ammoniak bei der gleichzeitigen Einwirkung des Zinns auf Wasser und Salpetersäure; das Hydrat der Cyansäure zerfällt schon bei 0° in Oximid; 3 Atom Wasser und 1 Atom Cyansäure geben doppelt kohlensaures Ammoniak; 3 Atom Wasser und 1 Atom Kleesäure setzen sich zu ameisensaurem Ammoniak um, und in demselben Momente, in dem der Stickstoff im Cyan der Blausäure sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak vereinigt, bildet das frei gewordene zusammengesetzte Kohlenstoffatom mit dem Wasserstoff der Blausäure Formyl, und dieses mit dem Sauerstoff des Wassers die Ameisensäure. Die Zerstörung des Cyans bedingt die Bildung des Formyls. Cyan und Formyl haben gänzlich verschiedene Eigenschaften; das erstere bildet mit dem Wasserstoff die giftige Blausäure, und das letztere mit dem Sauerstoff eine ganz unschädliche Säure. In 3 At. Wasser und 1 At. Blausäure und in 1 At. ameisensaurem Ammoniak ist die relative und absolute Zahl der einfachen Atome vollkommen gleich, und die Verschiedenheit der Eigenschaften rührt allein nur von der verschiedenen Gruppirung derselben her.

At.		At.	
1 Cyansäure	$N\ C_2\ O$	1 Cyansäure	$N\ C_2\ O$
+ 1 Wasser	$H\ O$	+ 3 Wasser	$H_3\ O_3$
= 1 Oximid	$N\ H,\ C_2\ O$	= 1 2fach kohlens. Ammoniak	$N\ H_3,\ 2\ C\ O_2$
1 Blausäure	$N\ C_2\ H$	1 Acetyloxyd	$C_4\ H_3\ O$
+ 3 Wasser	$H_3\ O_3$	+ 1 Wasser	$H\ O$
= 1 ameis. Ammoniak	$N\ H_3,\ (C_2\ H)\ O_3$	= 1 Metaldehyd	$C_2\ H_4,\ C_2\ O_2$ (?)

Oxatylige Säure ($C_2\ O_2$) und Imid ($N\ H$), Kohlensäure u. Ammoniak, Ameisensäure und Ammoniak sind Verbindungen mit entgegengesetzten chemischen Eigenschaften, während Cyansäure und Wasser, Blausäure und Wasser keinen ähnlichen chemischen Gegensatz darbieten.

§. 131. Ueberwinden die ursprünglichen Affinitäten die chemischen Charaktere der Verbindungen, so beginnt die Zersetzung mit Ausscheidung unorganischer Stoffe, und dann treten die partiellen Zersetzungen der zusammengesetzten Atome ein. Unter Mitwirkung der Wärme zerfällt das salpetersaure Ammoniak in Wasser und Stickoxydul, das Oximid in Cyansäurehydrat, und das ameisensaures Ammoniak in Blausäure und Wasser.

1 At. Ammoniak	$N\ H_3$	=	3 At. Wasser	$H_3\ O_3$
+ 1 ,, Salpetersäure	$N\ O_5$		2 ,, Stickoxydul	$N_2\ O_2$
=	$N_2\ H_3\ O_5$			$N_2\ H_3\ O_5$
1 ,, Ammoniak	$N\ H_3$	=	3 ,, Wasser	$H_3\ O_3$
+ 1 ,, Ameisensäure	$C_2 H\ O_3$		1 ,, Blausäure	$N\ C_2\ H$
	$N\ C_2\ H_4\ O_3$			$N\ C_2\ H_4\ O_3$

Das Ammoniak ist daher, wie das Wasser, eine Verbindung, welche ebenso leicht zersetzt, als wieder gebildet werden kann.

Auf gleiche Weise zerfällt der Zucker bei der Gährung in Kohlensäure und Weingeist, die Essigsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Aceton.

1 At. Zucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$	=	4 At. Kohlensäure	$C_4\ O_8$
			2 ,, Weingeist	$C_8\ H_{12}\ O_4$
				$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$
1 At. Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3$	=	1 At. Kohlensäure	$C\ O$
			1 ,, Aceton	$C_3\ H_3\ O$
				$C_4\ H_3\ O_3$

u. s. w.

§. 132. Die *Produkte*, welche bei der Zersetzung der organischen Verbindungen gebildet werden können, sind ferner abhängig

1) *von der Zusammensetzung der organischen Atome und Radicale, und von den mit den letztern verbundenen Stoffen;*
2) *von der Ordnung, zu welcher die Verbindung gehört;* und
3) *von den äussern Einwirkungen, durch welche das Umsetzungs-*

bestreben und die ursprünglichen Affinitäten hervorgerufen werden.

§. 133. Je grösser die Zahl der einfachen Atome ist, aus welchen die zusammengesetzten bestehen, desto langsamer wird dasselbe vollständig in seine einfachen Atome, oder in Verbindungen derselben zerfallen. Organische Radicale, welche aus sehr complexen Kohlen- und Wasserstoffatomen zusammengesetzt sind, können daher bei der partiellen Zersetzung in viele neue Radicale übergeführt werden. Enthalten die Verbindungen bloss Kohlen- und Wasserstoff, so werden sie im Allgemeinen wenig Neigung zur Zersetzung haben, weil kein Körper zugegen ist, welcher durch seine Affinitäten zu den Bestandtheilen derselben eine Zerlegung derselben veranlassen könnte. Ist im Radicale Stickstoff gemeinschaftlich mit Kohlen- und Wasserstoff verbunden, so ist die Neigung zur Zersetzung grösser, weil derselbe mit dem Wasserstoff eine starke Basis, und mit dem Kohlenstoff saure Radicale, wie Cyan, oder ein ähnliches zu bilden vermag, folglich die schwache Affinität der einzelnen Bestandtheile des Radicals, durch die Bildung von chemisch ausgezeichneten Verbindungen überwunden werden kann.

§. 134. Die meisten bekannten organischen Verbindungen erster Ordnung sind Oxyde. Schon aus der Bildung derselben aus Kohlensäure und Wasser (§. 11) geht hervor, dass im Allgemeinen die Sauerstoffatome nicht zur vollständigen Oxydation des Radicals hinreichen, denn es könnte sonst bei der Bildung dieser Oxyde keine Sauerstoffausscheidung statt finden. Eine vollständige Oxydation des Radikals kann daher nur eintreten, wenn noch hinreichend Sauerstoff von Aussen mit der Verbindung in Berührung gebracht wird. Die Zahl der Sauerstoffatome, welche in den Verbindungen erster Ordnung mit dem Radical vereinigt sind, beträgt, wie aus der mitgetheilten Uebersicht (§. 24) hervorgeht, höchstens 7, und ausser Kleesäure und Ameisensäure sind keine organischen Verbindungen bekannt, welche so viel Sauerstoff enthalten, als zur vollständigen Oxydation des Radicals nöthig ist.

Kleesäure $(C_2)\ O_3 = C\,O_2 + C\,O.$

Ameisensäure $(C_2\,H)\ O_3 = 2\,C\,O + H\,O.$

In den andern Verbindungen sind die einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatome im zusammengesetzten Radical stets überwiegend über den Sauerstoff; es muss daher, auch bei der Annahme, dass die mit dem organischen Radical verbundenen Sauerstoffatome plötzlich so viel einzelne Kohlen- und Wasserstoffatome von den zusammengesetzten aufnehmen, als zur Bildung von

Kohlenoxyd oder Kohlensäure und Wasser nöthig ist, stets eine Ausscheidung von Kohlen- oder Kohlenwasserstoff statt finden. Z. B.

Weinsäure	$(C_4\ H_2)\ O_5$	=	$(2\ H\ O + 3\ C\ O)$	+	C
Citronensäure	$(C_6\ H_3)\ O_6$	=	$(3\ H\ O + 3\ C\ O)$	+	C_3
Essigsäure	$(C_4\ H_3)\ O_3$	=	$3\ H\ O$	+	C_4
Baldriansäure	$(C_{10}\ H_9)\ O_3$	=	$3\ H\ O$	+	$C_{10}\ H_6$
Benzoesäure	$(C_{14}\ H_5)\ O_3$	=	$3\ H\ O$	+	$C_{14}\ H_2$
Aethyloxyd	$(C_4\ H_5)\ O$	=	$H\ O$	+	$C_4\ H_4$
Methyloxyd	$(C_2\ H_3)\ O$	=	$H\ O$	+	$C_2\ H_2$

u. s. w.

Eine plötzliche Ausscheidung sämmtlicher Sauerstoffatome findet jedoch nie statt, denn in dem Verhältniss als einzelne Kohlen- und Wasserstoffatome dem zusammengesetzten Radicale entzogen werden, entstehen neue Radicale, welche zu noch vorhandenem Sauerstoff Verwandtschaft besitzen, welche abermals durch die ursprüngliche Affinität des Sauerstoffs zu den Bestandtheilen des Radicals überwunden werden muss; es bilden sich daher anfangs, neben der Ausscheidung von unorganischen Verbindungen, neue organische Oxyde, welche erst durch weitere zersetzende Einwirkungen vollständig ihren Sauerstoff in Gestalt von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser verlieren. Aus je weniger einfachen Atomen die organischen Radicale bestehen, je mehr Sauerstoffatome mit denselben verbunden sind, desto leichter zersetzbar sind unter gleichen Verhältnissen dieselben. Bei den Chlor-haltigen Verbindungen erster Ordnung kommt zunächst die ursprüngliche Verwandschaft des Chlors zum Wasserstoff des Radicals in Betracht. Das Chlor sucht daher unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zersetzend auf das Radical einzuwirken, und ebenso sind bei den übrigen Verbindungen erster Ordnung die aus der unorganischen Chemie bekannten Verwandtschaftsverhältnisse zu berücksichtigen.

§. 135. Bei den Verbindungen zweiter und höherer Ordnung wird die leichtere oder schwierigere Zersetzbarkeit zunächst von den chemischen Eigenschaften der nähern Bestandtheile bedingt. Je stärker die basischen und sauren Charaktere derselben hervortreten, desto beständiger sind ihre Verbindungen. Hieher gehören die Salze der organischen gepaarten Basen, die Aethyloxyd- und Methyloxydverbindungen etc. Je geringer aber die wechselseitige Affinität der nähern Bestandtheile einer Verbindung ist, je mehr Neigung schon dieselben zur Zersetzung haben, desto unbeständiger ist die Verbindung, und desto mehr suchen sich die Atome der vorhandenen Radicale umzusetzen und Verbindungen

mit grössern chemischen Affinitäten zu bilden. Diese Unbeständigkeit wird noch vergrössert, weil in dem Verhältniss, als die Verbindungen zusammengesetzter werden, auch die Anzahl der einfachen Atome und der Elemente sich vermehrt; daher indifferente Verbindungen mit grossen Atomgewichten in der Regel leicht und meistens durch Umsetzungen in neue niedrigere Verbindungen, und selten in ihre nähern Bestandtheile zerfallen.

§. 136. Nur in wenigen Fällen tritt Zersetzung ein, wenn die organischen Verbindungen sich im chemisch reinen Zustande befinden. Wie schon mehrmalen bemerkt wurde, sind äussere Einwirkungen nöthig, wenn dieselbe beginnen soll. An der Zersetzung nehmen entweder nur die in der Verbindung vorkommenden Elemente Theil, oder sie erfolgt unter Mitwirkung von Stoffen, welche mit den organischen Verbindungen in Berührung gebracht, durch ihre Affinitäten zu den Bestandtheilen des Radicals eine Zerstörung desselben bewirken.

Die Zersetzung erfolgt daher:

I. *Ohne Gegenwart chemisch einwirkender Stoffe:*
  1) *unter Mitwirkung hoher Temperatur. Trockene Destillation.*
  2) „ „ *lebender Wesen. Gährung, Fäulniss.*
  3) „ „ *polarer Elemente und Verbindungen.*

II. *Durch chemisch einwirkende Stoffe:*
  1) *durch Einwirkung von Sauerstoff, Schwefel etc.*
  2) „ „ „ *Salzbildern.*
  3) „ „ „ *unorganischen Sauerstoff- u. Wasserstoffsäuren.*
  4) „ „ „ *basischen Metallen, wie Kalium.*
  5) „ „ „ *starken unorganischen Basen, Ammoniak, Kali* etc.

III. *Durch gemeinsame Wirkung der Wärme und chemischer Stoffe.*

§. 137. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den unorganischen und organischen Verbindungen besteht, ausser der verschiedenen Art der Vereinigung der Elemente, darin, dass die erstern aus ihren Elementarstoffen gebildet, und durch das Spiel der Verwandtschaften wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden können, während die letztern unmittelbar aus ihren Elementen künstlich nicht darstellbar sind. In der unorganischen Chemie stehen uns daher zwei Hülfsmittel zu Gebote, um über die Zusammensetzung der Verbindungen zu entscheiden: die Bildung und die Zersetzung derselben. In der organischen Chemie ist oft nur das letztere Mittel in Anwendung zu bringen, indem in sehr vielen Fällen nur aus den Zersetzungsprodukten die Zusammensetzung der Verbindung mit mehr oder weniger Wahr-

scheinlichkeit erkannt werden kann. Da nun das höchste wissenschaftliche Ziel der organischen Chemie die Erkenntniss der innern Zusammensetzung der Verbindungen ist, und dieselbe oft nur aus den Produkten der Zersetzung erkannt werden kann, so ergiht sich von selbst, dass eine Hauptaufgabe derselben darin besteht: die Produkte aufs Genaueste zu untersuchen, in welche die organischen Verbindungen zerfallen können, um aus der Gleichartigkeit und Ungleichartigkeit der Erscheinungen, welche verschiedenartige Stoffe darbieten, die gleiche und ungleiche innere Zusammensetzung derselben zu erkennen.

I.

Zersetzungen der organischen Verbindungen durch Einwirkung der Wärme.

§. 138. Die *Wärme* bewirkt die Zersetzung der organischen Verbindungen:

1) *indem sie sich mit denselben zu gasförmigen Verbindungen zu vereinigen strebt, und desshalb bei den nicht flüchtigen oder schwierig flüchtigen Stoffen eine Umsetzung der Bestandtheile in der Art veranlasst, dass mehr oder weniger leicht flüchtige Verbindungen gebildet werden*, und
2) *indem sie durch Steigerung des polar chemischen Gegensatzes die ursprünglichen Affinitäten der Elemente, aus denen die Verbindung besteht, hervorruft, und dadurch die chemischen Eigenschaften des organischen Radicals zu vernichten sucht* (Einleitung S. 10).

§. 139. Schon in §§. 54 u. 55 ist angegeben, dass die organischen Verbindungen, welche auf gleicher Stufe der Zusammensetzung stehen, um so flüchtiger sind, je weniger einfache Atome die zusammengesetzten enthalten, je mehr im Radicale die einzelnen Wasserstoffatome über die Kohlenstoffatome überwiegen, und je weniger Sauerstoffatome mit dem Radicale verbunden sind. Es ist ferner §. 53 bemerkt worden, dass sich die Flüchtigkeit einer organischen Verbindung nicht auf jede Temperatur bezieht. Viele Körper besitzen die Fähigkeit, sich unzersetzt zu verflüchtigen nur bis zum Siedpunkt, und die Zersetzung beginnt schon wenige Grade über demselben; ja manche, deren Siedpunkt sehr hoch liegt, wie die sogenannten flüchtigen Oele, gehen schon, wie aus dem beständigen Steigen des Thermometers zu ersehen ist, während des Kochens in neue Stoffe über, während andere von niedrigem Siedpunkte, wie Aether,

Holzgeist, Weingeist etc., weit über denselben erhitzt werden können, ohne eine Zersetzung zu erleiden. *Alle organischen Verbindungen aber, mögen dieselben bei bestimmten Temperaturen flüchtig sein oder nicht, werden zersetzt, wenn sie bei Ausschluss der Luft über eine für die verschiedenen Stoffe verschiedene Temperatur hinaus erhitzt werden, und diese Zerlegung, welcher kein organischer Körper entgehen kann, wird mit dem allgemeinen Namen der trockenen Destillation bezeichnet.*

§. 140. Die *Produkte*, welche durch die Einwirkung der Wärme auf organische Verbindungen gebildet werden, sind verschieden:

1) *nach der Zusammensetzung der organischen Stoffe*, und
2) *nach der Intensität der Wärme, welcher dieselben unterworfen werden.*

Nach §. 55 bedingt der *Wasserstoff* die *Flüchtigkeit* einer organischen Verbindung; unter allen Elementarstoffen hat er (und der Stickstoff) die grösste Affinität zur Wärme, und sucht sich stets mit derselben zu Wasserstoffgas zu verbinden; diese Neigung zur Gasform trägt er bis auf einen gewissen Grad auch auf seine Verbindungen über. Ebenso wie der Wasserstoff die Flüchtigkeit der organischen Stoffe erhöht, vermindert der *Kohlenstoff* dieselbe; jedoch influiren auf die Flüchtigkeit wahrscheinlich noch andere Verhältnisse, wie z. B. die Condensationen, in denen sich die einfachen Atome in den zusammengesetzten befinden. Der *Sauerstoff*, obschon im isolirten Zustande ein permanentes Gas, vermindert die Flüchtigkeit eines organischen Radicals ohne Zweifel, wegen der Condensation, welche bei seiner Verbindung mit demselben statt findet. Es ist wahrscheinlich, dass in Beziehung des Einflusses, den die einzelnen Atome auf den Siedpunkt einer Verbindung haben, ähnliche Zahlenverhältnisse statt finden, wie solche §. 69 in Beziehung auf die Atomverhältnisse mitgetheilt worden sind. Erhöht z. B. das Kohlenstoffatom in seinem Normalzustande den Siedpunkt einer Verbindung um x^0, so kann die Erhöhung in andern Fällen $\frac{1}{2}\,x^0$, $\frac{1}{3}\,x^0$ etc. betragen.

§. 141. Um den ungefähren Antheil anzugeben, den die einzelnen Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffatome auf den Siedpunkt einer organischen Verbindung haben, mögen als Ergänzung des in §. 55 Mitgetheilten folgende Zahlenverhältnisse dienen.

Wird angenommen:

1 At. *Wasserstoff vermindere* den Siedpunkt um

$44^0 = 1$; $33^0 = \frac{3}{4}$; $22^0 = \frac{1}{2}$; $14^0,6 = \frac{1}{3}$; $11^0 = \frac{1}{4}$,

so *erhöht* 1 At. *Kohlenstoff* denselben um

$30^0,5 = 1$; $20^0,34 = \frac{2}{3}$; $15^0,25 = \frac{1}{2}$.

Der Siedpunkt einer Kohlenwasserstoffverbindung wird daher gefunden, wenn von der Erhöhung, welche der Gesammtsumme der einzelnen Kohlenstoffatome (oder dem zusammengesetzten Kohlenstoffatom) entspricht, die Gesammtsumme der Verminderung, welche den einzelnen Wasserstoffatomen (oder dem zusammengesetzten Wasserstoffatom) zukommt, abgezogen wird. Demnach ist

im	Methyl	$C_2 H_3$	die Erhöhung	von	C_2	= 2 . 30,5	= 61°.
,,	Aethyl	$C_4 H_5$,,	,,	,,	C_4	= 4 . 30,5	= 122°.
,,	Amyl	$C_{10} H_{11}$,,	,,	,,	C_{10}	= 10 . 30,5	= 305°.
,,	Methylēn	$C_2 H_2$,,	,,	,,	C_2	= 2 . 30,5	= 61°.
,,	Benzin	$C_6 H_3$,,	,,	,,	C_6	= 6 . 30,5	= 183°.
,,	Succyl	$C_4 H_2$,,	,,	,,	C_4	= 4 . 30,5	= 122°.
,,	Aconityl	$C_2 H$,,	,,	,,	C_4	= 4 . 30,5	= 122°.
,,	Oxatyl	C_2 ,,	,,	,,	C_2	= 2 . 30,5	= 61°.
,,	Copaivaöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	C_{20}	= 20 . 30,5	= 610°.
,,	Naphtalin	$C_{10} H_4$,,	,,	,,	C_{10}	= 10 . 30,5	= 305°.
,,	Aetherol	$C_{32} H_{32}$,,	,,	,,	C_{32}	= 32 . 30,5	= 976°.
,,	Benzoyl	$C_{14} H_5$,,	,,	,,	C_{14}	= 14 . 20,34	= 284°.
,,	Terpentinöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	C_{20}	= 20 . 20,34	= 406°.
,,	Cautschēn	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	C_{20}	= 20 . 20,34	= 406°.
,,	Citronenöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	C_{20}	= 20 . 20,34	= 406°.
,,	Amilēn	$C_{10} H_{10}$,,	,,	,,	C_{10}	= 10 . 30,5	= 305°.
,,	Retinaphta	$C_{14} H_8$,,	,,	,,	C_{14}	= 14 . 20,34	= 284°.
,,	Methyl	$C_2 H_3$,,	Verminderung	,,	H_3	= 3 . 22	= 66°.
,,	Aethyl	$C_4 H_5$,,	,,	,,	H_5	= 5 . 22	= 110°.
,,	Amyl	$C_{10} H_{11}$,,	,,	,,	H_{11}	= 11 . 22	= 242°.
,,	Methylēn	$C_2 H_2$,,	,,	,,	H_2	= 2 . 22	= 44°.
,,	Benzin	$C_6 H_3$,,	,,	,,	H_3	= 3 . 33	= 99°.
,,	Succyl	$C_4 H_2$,,	,,	,,	H_2	= 2 . 22	= 44°.
,,	Aconityl	$C_4 H_4$,,	,,	,,	H	= 22	= 22°.
,,	Copaivaöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	H_{16}	= 16 . 22	= 352°.
,,	Naphtalin	$C_{10} H_4$,,	,,	,,	H_4	= 4 . 22	= 88°.
,,	Aetherol	$C_{32} H_{32}$,,	,,	,,	H_{32}	= 32 . 22	= 704°.
,,	Benzoyl	$C_{14} H_5$,,	,,	,,	H_5	= 5 . 44	= 220°.
,,	Terpentinöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	H_{16}	= 16 . 14,66	= 234°.
,,	Cautschēn	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	H_{16}	= 16 . 14,66	= 234°.
,,	Citronenöl	$C_{20} H_{16}$,,	,,	,,	H_{16}	= 16 . 14,66	= 234°.
,,	Amilēn	$C_{10} H_{10}$,,	,,	,,	H_{10}	= 10 . 14,66	= 146°.
,,	Retinaphta	$C_{14} H_8$,,	,,	,,	H_8	= 8 . 22	= 176°.

Demnach ist der Siedpunkt vom

		beobachtet.
Methyl	= 61 — 66 = — 5°.	
Aethyl	= 122 — 110° = + 12°.	
Amyl	= 305 — 242 = + 63°.	
Methylēn	= 61 — 44 = + 17°.	
Benzin	= 183 — 99 = + 84°.	86°.

			beobachtet.
Succyl	= 122 — 44	= + 78°.	
Aconityl	= 122 — 22	= + 100°.	
Copaivaöl	= 610 — 352	= + 248°.	245°.
Naphtalin	= 305 — 88	= + 207°.	212°.
Oxatyl	= 61°	= + 61°.	
Aetherol	= 976 — 704	= + 272°.	280°.
Benzoyl	= 284 — 220	= + 64°.	
Terpentinöl	= 406 — 234	= + 172°.	160—170°.
Cautschen	= 406 — 234	= + 172°.	170°.
Citronenöl	= 406 — 234	= + 172°.	170°.
Amilēn	= 305 — 146	= + 159°.	160°.
Retinaphta	= 284 — 176	= 108°.	108°.

Ferner:

				beobachtet.
Ceten	$C_{32} H_{32}$	= (32 . 30,5 — 32 . 22)	= 272°.	272°.
Cumin	$C_{18} H_{12}$	= (18 . 30,5 — 12 . 33)	= 143°.	144°.
Retinyl	$C_{18} H_{12}$	= (18 . 30,5 — 12 . 33)	= 143°.	150°.
Petrolen	$C_{40} H_{32}$	= (40 . 30,5 — 32 . $^2/_3$ 29,32)	= 282°.	280°.
Cubebenöl	$C_{30} H_{24}$	= (30 . 20,5 — 24 . $^1/_3$ 14,66)	= 258°.	260°.

u. s. w.

Nun ist z. B.

Methyl = $C_2 H_3$ = — 5° und Methylēn = $C_2 H_2$ = + 17°.

und Aethyl = $C_2 H_3$ + $C_2 H_2$ = — 5° + 17° = + 12°.

Amyl = $C_2 H_3$ + 4 $C_2 H_2$ = — 5° + 4 . 17 = + 63°.

Succyl = $C_2 H_2$ + C_2 = + 17° + 2 . 30,5 = + 78°.

u. s. w.

§. 142. *Verbinden sich die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radicale mit dem Sauerstoff, so erhöht jedes Atom desselben den Siedpunkt um*

44° = 1; 33° = $^3/_4$; 22° = $^1/_2$.

Demnach ist der Siedpunkt von

				beobachtet.
Methyloxyd	Me O	= — 5 + 22	= + 17°. (?)	
Aethyloxyd	Ae O	= + 12 + 22	= + 34°.	35°.
Amyloxyd	Am O	= 63 + 22	= + 85°.	
Bernsteinsäure	Su O_3	= 78 + 3 . 44	= + 220°.	
Benzoesäure	Bz O_3	= 64 + 3 . 44	= 196°.	
Aconitsäure	Ao O_3	= 100 + 3 . 44	= 232°.	
Kleesäure	Ox O_3	= 61 + 3 . 44	= 193°.	188°.

Ferner:

				beobachtet.
Anisöl	$C_{20} H_{12} O_2$	= (20, 20,34 + 2 . 44 — 12 . 22)	= 230.	220°.
Cajeputöl	$C_{20} H_{16} O_2$	= (20, 30,34 + 2 . 44 — 16 . 22)	= 142.	150°.

Bei der Umwandlung des Methyloxyds in Ameisensäure, des Aethyloxyds in Essigsäure und des Amyloxyds in Baldriansäure, erhöht sich für H_2, welche austreten, und O_2, welche eintreten, der Siedpunkt um $2 . 22 = 44^0$. Wird daher 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff substituirt, so entspricht die Erhöhung genau dem ausgetretenen Wasserstoff. Ohne Zweifel entsteht die Buttersäure auf ähnliche Weise aus einer Verbindung $= C_8 H_9 O$, wie die Ameisensäure aus $C_2 H_3 O$. Der Siedpunkt für $C_8 H_9 O$ ist $= (C\ 8 . 30{,}5 = 244 + O = 22) = 266 - (H_9 = 9 . 22) = 198 = + 68^0$.

Es findet sich daher der Siedpunkt für die genannten Säuren auf folgende Weise:

		Siedpunkt.			Siedpunkt.
Ameisensäure	$(C_2 H)\ O_3$	$+ 60^0$;	Essigsäure	$(C_4 H_3)\ O_3$	$+ 78^0$.
Methyloxyd	$(C_2 H_3)\ O$	$= + 17^0$.	Aethyloxyd	$C_4 H_5 O$	$= + 34^0$.
+		$= + 44.$	+		$= + 44$
= Ameisensäure	$C_2 H O_3$	$= + 61^0$.	= Essigsäure	$C_3 H_3 O_3$	$= + 78^0$.

		Siedpunkt.			Siedpunkt.
Baldriansäure	$(C_{10} H_9)\ O_3$	$+ 107^0$;	Buttersäure	$(C_8 H_7)\ O_3$	$+ 112^0$.
Amyloxyd	$C_{10} H_{11} O$	$= + 63^0$.	Verbindung	$C_8 H_9 O$	$= + 68^0$.
+		$= + 44.$	+		$= + 44.$
= Baldriansäure	$C_{10} H_9 O_3$	$= + 107^0$.	= Buttersäure	$C_8 H_7 O_3$	$= + 112^0$.

§. 143. ***Verbinden sich die wasserfreien Oxyde mit Wasser zu Hydraten, so erhöht sich der Siedpunkt derselben für jedes Atom Wasser um 44⁰.***

So ist der Siedpunkt vom

			beobachtet.
Holzgeist	$Me\ O,\ H O$	$= 17 + 44 = + 61^0$.	60^0.
Weingeist	$Ae\ O,\ H O$	$= 34 + 44 = + 78^0$.	78^0.
Fuselöl	$Am\ O,\ H O$	$= 85 + 44 = + 129^0$.	131^0.
Ameisensäure	$Fo\ O_3,\ H O$	$= 60 + 44 = + 104^0$.	100^0.
Essigsäure	$Ac\ O_3,\ H O$	$= 78 + 44 = + 122^0$.	120^0.
Buttersäure	$Bu\ O_3,\ H O$	$= 112 + 44 = + 156^0$.	164^0.
Bernsteinsäure	$Su\ O_3,\ H O$	$= 210 + 44 = + 254^0$.	232^0.
Benzoesäure	$Bz\ O_3,\ H O$	$= 196 + 44 = + 240^0$.	239^0.
Aconitsäure	$Ac\ O_3,\ H O$	$= 232 + 44 = + 276^0$.	
Kleesäure	$Ox\ O_3,\ H O$	$= 193 + 44 = + 237^0$.	

§. 144. Der Siedpunkt von 1 At. wasserfreier Säure wird durch die Verbindung

mit 1 At. Methyloxyd um 18⁰ vermindert,

„ 1 „ Aethyloxyd „ 1⁰ „ $= - 18 + 17 = 1^0$

„ 1 „ Amyloxyd „ 50⁰ erhöht $= - 18 + 4 . 17 = 50^0$ (§. 139).

Ameisensäure. Siedpunkt: 100 − 44 = + 56° nach der Beobachtung.

		beobachtet.
Ameisensaures Methyloxyd	= 56 − 18 = 38°.	38°.
„ Aethyloxyd	= 56 − 1 = 55°.	54°.
„ Amyloxyd	= 56 + 50 = 106°.	

Essigsäure. Siedpunkt: 120 − 44 = + 76° nach der Beobachtung.

		beobachtet.
Essigsaures Methyloxyd	= 76 − 18 = 58°.	58°.
„ Aethyloxyd	= 76 − 1 = 75°.	74°.
„ Amyloxyd	= 76 + 50 = 126°.	125°.

Buttersäure. Siedpunkt: 164 − 44 = 120° nach der Beobachtung
und 156 − 44 = 112° „ „ Berechnung.

		beobachtet.
Buttersaures Methyloxyd	= 112 − 18 = 94°.	102°.
oder	= 120 − 18 = 102°.	102°.
„ Aethyloxyd	= 112 − 1 = 111°.	110°.
„ Amyloxyd	= 112 + 50 = 162°.	

Bernsteinsäure. Siedpunkt: 210° nach der Berechnung und 188° nach der Beobachtung.

		beobachtet.
Bernsteinsaures Methyloxyd	= 210 − 18 = 192°.	
„ Aethyloxyd	= 210 − 1 = 209°.	214°.
„ Amyloxyd	= 210 + 50 = 260°.	

Benzoesäure. Siedpunkt: 196°.

Benzoesaures Methyloxyd	= 196 − 18 = 178°.	198°.
„ Aethyloxyd	= 196 − 1 = 195°.	209°.
„ Amyloxyd	= 196 + 50 = 246°.	

Aconitsäure. Siedpunkt: 232°.

Aconitsaures Methyloxyd	= 232 − 18 = 214°.	
„ Aethyloxyd	= 232 − 1 = 231°.	236°.
„ Amyloxyd	= 232 + 50 = 282°.	

Kleesäure. Siedpunkt: 293°.

Kleesaures Methyloxyd	= 193 − 18 = 175°.	161°.
„ Aethyloxyd	= 193 − 1 = 192°.	184°.
„ Amyloxyd	= 232 + 50 = 243°.	

Spiroylsaures Methyloxyd und spiroylige Säure.

		beobachtet.
Spiroylige Säure	= $C_{14}H_5O_3$ + H O.	
	= (14.20,34 + 44 + 2.22 + 44 − 5.44) = 196°.	196°.
Spiroylsäure	= $C_{14}H_5O_5$ = ($C_{14}H_5O_3$ = 152 + 2.44) = 240°.	
+ Methyloxyd	= − 18°.	
= Spiroylsaures Methyloxyd	= 222°.	222°.

Welchen Antheil die übrigen Elementarstoffe, wie die Salzbilder, Schwefel etc., an dem Siedpunkt der organischen Verbindungen haben, lässt sich, da es an Beobachtungen fehlt, noch nicht angeben. Ver-

bindet sich Chlor mit den Radicalen, so wird der Siedpunkt bedeutend erniedrigt. Anders verhält es sich aber bei den Substitutionen. So siedet Essigsäurehydrat = $C_4 H_3 O_3$, HO bei 120° und Chloressigsäure $C_4 Chl_3 O_3$, HO bei 195°. Nun ist 195 − 120 = 75° und $\frac{75}{3} = 25°$. Demnach würde für jedes Atom Wasserstoff, welches austritt und durch Chlor ersetzt wird, der Siedpunkt um 25° erhöht.

Das Schwefeläthyl siedet bei 73°, das Aethyl bei + 12°. Nun ist 73 — 12 = 60°, welches die Erhöhung des Siedpunktes für den Schwefel ausdrückt.

§. 145. Aus dem Mitgetheilten folgt demnach, dass die Flüchtigkeit einer organischen Verbindung nicht allein durch die Elementarzusammensetzung, sondern auch durch die Anzahl der einfachen Atome bedingt wird, welche in den zusammengesetzten Atomen vorkommen (§. 54). So wird z. B. der Siedpunkt polymerer Verbindungen in dem Verhältniss höher liegen, als das zusammengesetzte Atom, aus denen dieselben bestehen, complexer sind. So

siedet	$C_2 H_2$	= 61 — 44	bei	+ 17°.	
„	$C_4 H_4$	= 122 — 88	„	+ 34°	= 17 + 17°.
„	$C_6 H_6$	= 183 — 132	„	+ 51°	= 17 + 2 . 17°.
„	$C_8 H_8$	= 244 — 176	„	+ 68°	= 17 + 3 . 17°.
„	$C_{10} H_{10}$	= 305 — 220	„	+ 85°	= 17 + 4 . 17°.
„	$C_{12} H_{12}$	= 366 — 264	„	+ 102°	= 17 + 5 . 17°.
„	$C_{16} H_{16}$	= 488 — 352	„	+ 136°	= 17 + 7 . 17°.

u. s. w.

Durch die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff erhöht sich der Siedpunkt noch mehr; derselbe erreicht dann bei sehr complexen Verbindungen eine solche Höhe, dass sie nicht mehr unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergehen können, weil bei der hohen Temperatur die ursprünglichen Affinitäten hervortreten. Diess ist namentlich bei den Harzen der Fall, welche durch Oxydation von flüchtigen Oelen gebildet werden *).

*) Die mitgetheilten Zahlenverhältnisse und Gesetze in Betreff der Siedpunkte bedürfen noch der *sorgfältigsten und umsichtigsten Prüfung*; namentlich ist es nothwendig, dass die Siedpunkte der meisten Stoffe, wenn derselbe über 160° geht, mit der grössten Genauigkeit revidirt wird. Die Art und Weise, wie die hohen Siedpunkte in der Regel bestimmt werden, kann unmöglich Resultate liefern, welche zur Aufstellung von Gesetzen dienen können. Die Veranlassung zur Mittheilung derselben, die ich gar nicht beabsichtigte, weil ich den Gegenstand noch für zu hypothetisch halte, gab eine Abhandlung von *Schröder* in Pogg. Annal. 62; 184. In derselben sucht Herr *Schröder* zu beweisen, dass alle organischen Verbindungen aus folgenden 7 Radicalen bestehen: $H_2 O_2$; $C_2 O_2$; $C_2 O_4$; $C_4 H_2$; $C_2 H_2^{m}$ (Methylen); $C_2 H_2^{e}$ (Elayl), und H_2.

Berzelius (Pogg. Annal. 37; 298) nimmt an, dass die organischen Körper bei der trockenen Destillation durch den, nach der Temperatur verschiedenen, katalytischen Einfluss (s. den folgenden Abschnitt) der Wärme in andere, für verschieden hohe Temperaturen verschiedene Körper zerfallen, bis zuletzt bei den höchsten Temperaturgraden der grösste Theil der Produkte nach Art und Weise der unorganischen Natur zusammengesetzt ist. Oder mit andern Worten: die Elemente durchlaufen eine Reihe veränderter Verbindungen, worin deren relative Atomzahl öfters vereinfacht, und deren gegenseitige Verwandtschaften vollständiger neutralisirt werden; das Ganze bildet einen ununterbrochenen Uebergang, ohne eine bestimmte Grenze, von den organischen zu den unorganischen Verbindungsarten.

§. 146. *Zersetzungen der aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen.* Die Zersetzungsprodukte einer aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindung sind verschieden, je nach der Intensität der Wärme, welcher dieselbe unterworfen wird (§. 138). Wird eine nicht flüchtige Kohlenwasserstoffverbindung einer nach und nach gesteigerten Hitze ausgesetzt, so tritt bei einer bestimmten Temperatur ein Moment ein, indem sich gasförmige Produkte aus derselben entwickeln.

Die *Verbindung* zerfällt nun entweder:

a. *in mehrere flüchtige Stoffe von minder complexer Zusammensetzung, in welchen das relative Verhältniss der Atome sich gleich bleibt, das absolute aber verschieden ist,* oder

b. *in eine flüchtige Wasserstoff-reichere und in eine nicht flüchtige relative Kohlenstoff-ärmere Verbindung als die war, welche der Zersetzung unterworfen wurde*, oder

---

Nach *Schröder*

erhöht	$H_2 O_2$	den	Siedpunkt	einer	Substanz	um	113,5°.
„	$C_2 O_2$	„	„	„	„	„	37°.
„	$C_2 O_4$	„	„	„	„	„	90°.
„	$C_4 H_2$	„	„	„	„	„	52°.
„	$C_2 H_2^m$	„	„	„	„	„	21°.
„	$C_2 H_2^e$	„	„	„	„	„	17°.

oder in multiplen Verhältnissen der genannten Zahlen. Um nun die Siedpunkte der organischen Verbindungen festzustellen, nimmt *Schröder* an, dass: z. B. Baldriansäurehydrat folgender Formel entspreche: $(C_2 H_2)_2^m$. $(C_2 H_2)_2^e$. $(C_2 O_2)$. $(H_4 O_2)$. d. h. das Hydrat der Baldriansäure ist: *Bimethylen — Bielayl — Kohlenoxyd — Bihydrat;* und das baldriansaure Aethyloxyd ist: *Trimethylen — Bielayl — Bikohlenoxyd — Bihydrogen.* Seine Berechnungen passen auch auf des Xanthil, nach der Formel von *Couerbe;* obgleich dasselbe nach einer brieflichen Mittheilung von *Völckel* über 50 % Schwefel enthält.

c. in Kohlenstoff, welcher sich ausscheidet, und in flüchtige Wasserstoff-reichere Verbindungen.

Für jedes Atom Kohlenstoff, welches sich ausscheidet, verändert sich nach den oben angenommenen Zahlenverhältnissen der Siedpunkt nur 30,5°. Kocht demnach eine Verbindung = $C_8\ H_8$ bei + 68°, so wird der Siedpunkt eine andern = $C_4\ H_8$ bei — 34° liegen; diese wird also erst bei — 34° in den flüssigen Zustand übergehen.

Je niedriger die Temperatur ist, desto einfacher und Wasserstoff-reicher ist die Zusammensetzung der Verbindungen, welche übergehen, und diese Produkte werden so lange von constanter Zusammensetzung sein, so lange die Temperatur gleichförmig erhalten wird; entwickeln sich keine flüchtigen Stoffe mehr, so bleibt als Rückstand ein bei der gegebenen Temperatur nicht flüchtiger Körper. Wird derselbe vorsichtig einer höhern Temperatur ausgesetzt, so tritt wieder ein Moment ein, in dem flüchtige Stoffe entweichen; er zerfällt nun abermals in einen bei der einwirkenden Temperatur flüchtigen und in einen nicht flüchtigen Körper; die gleiche Operation kann noch zwei und mehrmalen wiederholt werden, bis zuletzt eine Verbindung übrig bleibt, welcher sich bei der höchsten Hitze entweder ganz verflüchtigt, oder in Kohle und in eine Kohlenstoff-ärmere Verbindung zerfällt.

Werden flüchtige Verbindungen, oder diejenigen, welche sich bei der Destillation der nicht flüchtigen bei bestimmten Temperaturen bilden, über ihren Siedpunkt hinaus erhitzt, so werden sie auf gleiche Weise, wie die nicht flüchtigen zersetzt, sie zerfallen nämlich stets in flüchtigere und weniger flüchtige. Es versteht sich von selbst, dass die Produkte, welche bei der niedrigsten Temperatur gebildet werden, welche also die flüchtigsten sind, die einfachste Zusammensetzung haben, und dass in dem Verhältniss, als die Temperatur steigt, die Zersetzungsprodukte einen höhern Siedpunkt und folglich auch eine complicirtere Zusammensetzung besitzen müssen. Daher die Regel: dass im Anfang der Operation die Wasserstoff-reichsten und am Ende die Kohlenstoff-reichsten Verbindungen gebildet werden, wie dann das Naphtalin $C_{10}\ H_4$ stets als letztes Glied der Zersetzung erscheint.

§. 147. Wird eine nicht flüchtige Kohlenwasserstoffverbindung ununterbrochen einer gesteigerten Hitze ausgesetzt, so müssen, da eine gleichförmige Temperatur in allen Theilen der Masse unmöglich erreicht werden kann, gleich anfangs die verschiedenartigsten Produkte gebildet werden; denn an der Stelle,

an der die Wärme unmittelbar in die Substanz übergeht, wird dieselbe stärker erhitzt, als an den entferntern; es müssen daher in dem gleichen Zeitpunkte Verbindungen der verschiedenen Epoche entstehen, und Gemenge erhalten werden, deren Trennung zu den schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie gehören. Erst in neuester Zeit hat man begonnen, die Veränderungen, welche die organischen Verbindungen erleiden, so wie die Produkte zu studiren, welche sich bilden, wenn sie *bestimmten* Temperaturen unterworfen, und so lange der gleichen Temperatur ausgesetzt werden, als sich bei derselben noch flüchtige Produkte bilden, was durch Anwendung von Oel- und Chlorzinkbäder erreicht werden kann, und ist dadurch auf einfache Verhältnisse gekommen.

Der Kautschuk besteht aus Kohlen- und Wasserstoff wahrscheinlich im Verhältniss gleicher Atome. Wird dasselbe in einer Retorte einer fortwährenden gesteigerten Hitze ausgesetzt, so werden nach der Untersuchung von *Himly* und *Bouchardat* ungefähr $^9/_{12}$ (vom Gewicht des Kautschuks) einer öligen Flüssigkeit erhalten von dunkler Farbe und dicker Consistenz. Diese kann durch fractionirte Destillation in eine Menge verschiedener Produkte zerlegt werden, welche bei 15—17°; 33°; 96°; 250°; etc. sieden, und welche nach den Versuchen von *Bouchardat* den Kohlen- und Wasserstoff im Verhältniss wie im Kautschuk enthalten.

§. 148. Werden die nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen plötzlich einer lebhaften Glühhitze ausgesetzt, oder werden die flüchtigen durch glühende eiserne Röhren geleitet, so sucht die Wärme die zusammengesetzten Atome in weniger zusammengesetzte überzuführen, die schwache Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen aufzuheben, und sich, unter Ausscheidung des Kohlenstoffs, mit dem Wasserstoff zu Wasserstoffgas zu verbinden. Diese Kohlenausscheidung ist um so vollständiger, je höher die Hitze ist, welche auf die organische Verbindung einwirkt. Während bei nicht zu hohen Temperaturen, hauptsächlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindungen entstehen, bilden sich in der Glühhitze mehr gasförmige. In schwacher Rothglühhitze entstehen noch Kohlenstoff-reiche Gase, wie $C\,H$, $C_2\,H_2$, $C_2\,H_4$ etc.; in starker Rothglühhitze entweicht hauptsächlich Grubengas $C\,H_2$ und in der Weissglühhitze Wasserstoffgas. Wird daher Elaylgas $C_2\,H_2$ durch eine stark rothglühende Röhre geleitet, so zerfällt es in C und $C\,H_2$, und $C\,H_2$ zerlegt sich in der Weissglühhitze in C und H_2. Die Quantität der Kohle, welche abgeschieden wird, ist daher abhängig

von der Temperatur. Sollen Kohlenstoff-reiche Gase, wie bei der Gasbeleuchtung erhalten werden, so darf die Hitze nicht zu hoch gesteigert werden; ist dieselbe zu niedrig, so werden zu viel flüssige Produkte gebildet. Aber auch bei Anwendung von Glühhitze werden nicht alle Theile der Substanz momentan gleich stark erhitzt, und desshalb entstehen immer gleichzeitig Produkte, welche der höhern, und solche, welche der niedrigen Temperatur entsprechen.

Die Produkte, welche demnach bei der trockenen Destillation von Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet werden, sind daher:

1) Gase: CH, C_2H_2, CH_2, H etc.
2) Flüssige und feste Verbindungen: C_4H_4, C_6H_6 etc.
3) Kohle.

Die flüssigen Produkte bilden in ihrem gemengten Zustande den Theer. So liefern 100 Theile Ozokerit bei der trockenen Destillation:

10,34	Theile	gasförmige	Verbindungen.
74,01	,,	ölige	,,
12,55	,,	feste	,,
13,10	,,	Kohle.	
100,00.			

Manche Verbindungen jedoch, wie Paraffin und Naphtalin, widerstehen der höchsten Temperatur.

§. 149. *Kohlenstoff* scheint sich zum *Stickstoff* zu verhalten, wie zum Wasserstoff. Cyan NC_2 ist gasförmig, und Mellon N_4C_6 nicht flüchtig. Das Cyan zerfällt in der Weissglühhitze in Stickstoffgas und Kohlenstoff, und das Mellon in der Rothglühhitze in Cyan und Stickstoff $N_4C_6 = 3NC_2 + CN$. Ebenso zerfällt das Ammoniak NH_3 durch eine glühende Röhre geleitet in Stickstoffgas und Wasserstoffgas.

Organische Radicale, welche aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen, zerfallen in nicht zu hoher Temperatur, je nach den relativen Verhältnissen der zusammengesetzten Atome, in Ammoniak und Kohlenwasserstoff, oder in Ammoniak, Kohlenwasserstoff und Kohle. Werden dieselben mit unorganischen alkalischen Basen, wie mit Kali, erhitzt, so bildet sich, indem das Kali durch die Kohle reducirt wird, durch prädisponirende Affinität Cyankalium. In der Weissglühhitze zerfallen dieselben, bei Abwesenheit alkalischer Stoffe, unter Abscheidung von Kohle, in Stickstoffgas und Wasserstoffgas.

§. 150. *Zersetzungen der organischen Verbindungen erster und höherer Ordnung.*

Sauerstoffverbindungen.

Bei der Zersetzung der organischen Sauerstoffverbindungen durch die Wärme ist, ausser den schon genannten Verhältnissen, noch die ursprüngliche Affinität des Sauerstoffs zu den Bestandtheilen des Radicals, welche durch die hohe Temperatur hervorgerufen wird, besonders zu berücksichtigen. Die Produkte, welche gebildet werden, sind zunächst abhängig von der *Zusammensetzung des Radicals*, von der Zahl der mit demselben verbundenen *Sauerstoffatome*, von der *Ordnung*, zu welcher die Verbindung gehört, und von der Anwesenheit starker Basen und wasserfreier Säuren.

§. 151. *Verbindungen, welche aus singulären Radicalen und Sauerstoff bestehen.*

Ist das singuläre Radicale ein *zusammengesetztes Kohlenstoffatom*, so sind die Produkte der Zersetzung, je nach dem Verhältniss zwischen den einzelnen Kohlen- und Sauerstoffatomen verschieden. Reicht der Sauerstoff hin, um mit dem Kohlenstoff Kohlensäure oder Kohlenoxyd zu bilden, so bleibt kein Rückstand. Die Kleesäure ist die einzige bis jetzt bekannte Verbindung dieser Art.

$$C_2\,O_3 = C\,O_2 + C\,O.$$

Ist hingegen der Kohlenstoff überwiegend über den Sauerstoff, so bleibt ein Theil Kohle als Rückstand. Z. B.

Croconsäure $= C_5\,O_4$ zerfällt in $4\,C\,O + C$.
Mellithsäure $= C_4\,O_3$ „ „ $3\,C\,O + C$.

Im Anfange der Zersetzung wird ohne Zweifel Kohlensäure gebildet, und desshalb noch mehr Kohle abgeschieden; da aber glühende Kohle die Kohlensäure in Kohlenoxyd überführt, so ist das Kohlenoxyd, welches entweicht, wenigstens theilweise ein Zersetzungsprodukt der Anfangs gebildeten Kohlensäure, welche von der ausgeschiedenen glühenden Kohle gebildet wird.

Werden die Hydrate der genannten Säuren erhitzt, so nehmen die Bestandtheile des Wassers ebenfalls an der Zersetzung Theil. Der Sauerstoff desselben trägt zur Oxydation des Kohlenstoffs bei, während der Wasserstoff im Momente der Abscheidung sich mit einem andern Theil Kohlenstoff zu einem binären Radicale vereinigt.

12 At. Kleesäure	C_{24} O_{36}		=	1 At. Ameisensäure	$C_2\,H\,O_3$.
1 „ Wasser	$H\,O$			10 „ Kohlenoxyd	$C_{10}\,O_{10}$.
	$C_{24}\,H\,O_{36}$			12 „ Kohlensäure	$C_{12}\,O_{24}$.
					$C_{24}\,H\,O_{37}$.

Die gleiche Zersetzung erleiden die Säuren auch beim Glühen ihrer Salze mit alkalischer Basis; bei der Kleesäure bleibt die gebildete Kohlensäure mit der Basis verbunden, während das Kohlenoxydgas entweicht. Wird die Basis, wie Kupferoxyd etc., von dem letztern reducirt, so entweicht nur Kohlensäure.

§. 152. Besteht das singuläre, mit dem Sauerstoff verbundene Radical aus *Kohlenstoff* und *Stickstoff*, so wird der Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff, unter Trennung des Stickstoffs, zu verbinden suchen. Ist jedoch der Kohlenstoff im Ueberschuss vorhanden, so wird bei nicht zu hoher Temperatur zugleich noch Cyan gebildet werden. So ist anzunehmen, dass die Parabansäure in Cyan und Kohlensäure zerfalle.

1 At. Parabansäure	$\left.\begin{matrix}N\\C_3\end{matrix}\right\} O_2$	=	1 At. Kohlensäure	$C\,O_2$.
			1 „ Cyan	$N\,C_2$
	$N_2\,C_3\,O_2$			$N\,C_3\,O_2$.

Ist gleichzeitig Wasser vorhanden, so wird dessen Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs dienen, während der Wasserstoff sich mit dem Stickstoff zu $N\,H$ oder $N\,H_3$ verbindet.

§. 153. *Verbindungen, welche aus binären Radicalen und Sauerstoff bestehen.*

Die meisten binären Radicale bestehen aus Kohlen- und Wasserstoff. Beide Elemente verbinden sich nach den verschiedenartigsten Atomverhältnissen. So besteht das Formyl aus $C_2\,H$ und das Margaryl aus $C_{34}\,H_{33}$. Mit diesen Radicalen verbindet sich der Sauerstoff nach mehreren Atomverhältnissen zu basischen, indifferenten und sauren, so wie zu flüchtigen und nicht flüchtigen Verbindungen. Je einfacher die Zusammensetzung des Radicals ist, und je mehr Sauerstoffatome mit demselben verbunden sind, desto leichter wird dasselbe in unorganische Verbindungen übergeführt werden können. Je mehr einzelne Atome Kohlenstoff und Wasserstoff das organische Radical bilden, je weniger Sauerstoffatome mit demselben vereinigt, desto complicirter werden die Erscheinungen sein, welche bei der Zersetzung mittelst Wärme beobachtet werden. Nur bei der Ameisensäure reichen die Sauerstoffatome zur Oxydation des Radicals hin.

$$C_2\,H + O_3 = 2\,C\,O + H\,O.$$

Die Ameisensäure zerfällt daher sehr leicht in Kohlenoxyd und Wasser. In allen andern Verbindungen aber ist der Sauerstoff

nicht hinreichend, um eine vollständige Oxydation zu bewerkstelligen. Die einfachste Zersetzung dieser Verbindungen würde darin bestehen, dass bei einer bestimmten Temperatur momentan sämmtliche Sauerstoffatome so viele Kohlen- und Wasserstoffatome aus dem Radicale aufnähmen, als zu Bildung von Kohlensäure und Wasser nöthig wäre, und dadurch ein neues Kohlenstoff- und Wasserstoff-ärmeres Radical gebildet würde. Aber ebenso wenig, wie z. B. das salpetersaure Ammoniak sich bei mässig gesteigerter Erhitzung momentan, durch die ganze Masse zersetzt, unstreitig wegen der Gegenwirkung, welche die chemischen Eigenschaften der Salpetersäure und des Ammoniaks auf die ursprüngliche Verwandtschaft ausüben, ebenso wenig wird beim Erhitzen einer organischen Verbindung momentan aller Sauerstoff als Kohlensäure und Wasser ausgeschieden. Es wird daher bei vorsichtiger Erhitzung zuerst ein Stadium eintreten, in welchem sich ein Theil der vorhandenen Sauerstoffatome in Verbindung mit Kohlenstoff oder Wasserstoff, oder mit beiden zugleich ausscheidet, während ein anderer Theil noch mit dem neu gebildeten Radicale verbunden bleibt. Da aber in dem Verhältniss, als eine gewisse Menge Kohlenstoff und Sauerstoff aus der Verbindung getreten, die Zusammensetzung der neu gebildeten organischen Verbindungen einfacher und dadurch auch flüchtiger geworden, so wird dieselbe bei der gegebenen Temperatur entweder sich unzersetzt verflüchtigen, oder sich in eine flüchtige und eine bei der einwirkenden Hitze nicht flüchtige Verbindung zersetzen; in dem Momente aber, als die Verflüchtigung statt findet, entzieht sie sich der weitern Einwirkung der Wärme. Wird nun die neu gebildete, nicht flüchtige Verbindung einer höhern Hitze ausgesetzt, so wird der noch vorhandene Sauerstoff abermals eine Reaction auf das vorhandene Radical ausüben; es beginnt von Neuem die Bildung von Kohlensäure und Wasser und neuer flüchtiger organischer Stoffe. Ist endlich sämmtlicher Sauerstoff ausgetreten, so bleiben Kohlenwasserstoffverbindungen zurück, die sich nun, wie oben angegeben wurde, weiter zersetzen. Zur Hervorbringung dieser neuen Verbindungen, wird entweder der ganze Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Verbindungen verwandt, oder es wird ein Theil desselben ausgeschieden.

Werden die flüchtigen organischen Verbindungen, welche sich bei niedrigen Temperaturen entwickeln, und welche noch Sauerstoff enthalten, in höhere Temperaturen gebracht, so werden sie sich, immer unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, abermals zersetzen, woraus dann von selbst folgt,

dass eine einzige Verbindung die Quelle einer grossen Anzahl neuer Verbindungen sein kann, welche theils in der organischen Natur angetroffen werden, theils auch auf andere Weise gebildet werden können.

Sollen die Veränderungen, welche die aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen durch die Wärme erleiden, genau ermittelt werden, so müssen sie mit der grössten Vorsicht nach und nach auf die niedrigste Temperatur gebracht werden, bei welcher die Zersetzung beginnt, und diese Temperatur darf, so lange noch Zersetzungsprodukte entweichen, nicht gesteigert werden.

Ist die Zerlegung beendigt, d. h. treten keine gasförmigen Stoffe mehr aus, so wird, wenn die zurückgebliebene nicht flüchtige Substanz von Neuem erhitzt wird, ein zweites Stadium der Zersetzung eintreten etc. Die Produkte, welche in den verschiedenen Epochen gebildet werden, sind verschieden; in der gleichen Epoche aber werden meistens gleichförmige Substanzen erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn der organische Körper schnell einer höhern und fortwährend gesteigerten Hitze ausgesetzt wird, eine Menge verschiedener Substanzen gebildet werden müssen. Aber auch selbst, wenn eine möglichst gleichförmige Temperatur in allen Theilen der Verbindung, welche sich zersetzt, statt findet, ist es oft der Fall, dass gleichzeitig verschiedene Verbindungen gebildet werden, woraus hervorgeht, dass in demselben Momente mehrere Zersetzungen von statten gehen, was grösstentheils daher rührt, dass die Zersetzungsprodukte selbst, namentlich das Wasser, in dem Momente der Bildung, eine gegenseitige Reaction ausüben. Auch scheinen sich in manchen Fällen die neuen Radicale, welche durch Zersetzung von zwei und mehr Atomen der organischen Verbindung gleichzeitig gebildet werden, sich zu einem einzigen im Momente der Bildung zu vereinigen, so dass 1 At. der neuen Verbindung, welche entsteht, das Produkt von 2 und mehreren Atomen der Verbindung ist, welche zersetzt wurde.

§. 154. Die *chemischen Eigenschaften* der organischen Verbindungen, welche bei der Zersetzung mittelst Wärme gebildet werden, sind abhängig:

1) *von den chemischen Eigenschaften und von der elementaren Zusammensetzung der Verbindungen, welche zersetzt wurden*, und, wie sich von selbst versteht,

2) *von der Intensität der einwirkenden Wärme.*

Organische Säuren, welche 4, 5 und mehr Atome Sauerstoff enthalten, geben bei vorsichtiger Erhitzung, neben Kohlensäure

und Wasser, wieder organische Säuren, welche gewöhnlich *Brenzsäuren* genannt werden. Je niedriger die Temperatur war, bei welcher sich die Brenzsäure gebildet, je weniger Sauerstoff nämlich zur Bildung von Kohlensäure oder Wasser verwandt wurde, desto stärker werden auch die sauren Eigenschaften der neu gebildeten Säuren sein. Sind jedoch die organischen Säuren selbst schon arm an Sauerstoff, besteht das mit demselben verbundene Radical aus vielen einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatomen, und wird zur Bildung der Kohlensäure der Sauerstoff grösstentheils oder ganz verwandt, so kann natürlich keine Säure mehr gebildet werden, und es müssen entweder basische oder indifferente Verbindungen entstehen.

Sehr zahlreich sind die Stoffe, welche durch Zersetzung der *organischen Verbindungen höherer Ordnung*, wie Holz, Gummi etc. gebildet werden; weil gleichzeitig die nähern Bestandtheile der Verbindungen sich zerlegen, und desshalb schon in dem gleichen Momente verschiedenartige Produkte gebildet werden müssen, welche durch ihre gegenseitigen Reactionen die Bildung neuer Substanzen veranlassen.

§. 155. Um die Uebersicht zu erleichtern, sollen zuerst die Produkte betrachtet werden, in welche bei nach und nach gesteigerter Hitze und bei möglichst gleichförmiger Temperatur

1) *die organischen Säuren*,
2) *die nicht sauren Oxyde und deren Hydrate*, und
3) *die Verbindungen höherer Ordnung*

zerfallen.

156. *Zersetzung der nicht flüchtigen organischen Säuren.*

Von allen organischen Verbindungen sind die Veränderungen, welche die organischen Säuren durch die Wärme erleiden, am genauesten erforscht worden, und sie sind desshalb vorzüglich geeignet zur Erklärung der Erscheinungen, welche bei der trockenen Destillation beobachtet werden. Nach den bereits gemachten Erfahrungen lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1) *Es wird Wasser und eine neue organische Säure gebildet;*
2) *es wird Kohlensäure und eine neue organische Säure gebildet;*
3) *es wird Kohlensäure, Wasser und eine neue organische Säure gebildet.*

Die neuen organischen Säuren, welche entstehen, sind bei höhern Temperaturen ähnlichen Zersetzungen unterworfen. Es entweicht wieder Kohlensäure und Wasser, während abermals neue organische Verbindungen entstehen. Dieser weitere Zersetzungsprozess ist in der Regel mit Ausscheidung von Kohle verbunden.

§. 157. *Bildung von Wasser und einer neuen organischen Säure.*

Da fast alle organischen Säuren in ihrem gewöhnlichen Zustande basisches Wasser (Hydratwasser) enthalten, so besteht die Zersetzung öfters nur darin, dass dieses Wasser mehr oder weniger vollständig bei einer Temperatur entweicht, bei welcher die Säure noch keine Zersetzung erleidet, dieselbe daher vollständig oder theilweise in den wasserfreien Zustand übergeht. Bei andern Säuren aber wird das Wasser aus den Bestandtheilen der Säure gebildet, indem ein Theil Wasserstoff des Radicals sich mit einem Theil Sauerstoff verbindet; das Radical geht dadurch in ein Kohlenstoff-reicheres über, welches mit dem noch vorhandenen Sauerstoff verbunden bleibt. Beträgt die Menge des Sauerstoffs, welche mit dem neuen Radicale verbunden bleibt, noch wenigstens 3 Atome, so wird eine neue Säure gebildet.

Liebig nimmt bei seinen mehrbasischen Säuren (S. 62) an, dass dieselben 2, 3 und mehr Atome basisches Wasser enthalten, welches sie erst in hoher Temperatur oder bei der Verbindung mit Basen unter Mitwirkung der Wärme verlieren.

Bei der Annahme, dass die organischen Säuren Wasserstoffsäuren sind (mit 2, 3 etc. Wasserstoff, welche ausserhalb des Radicales liegen S. 67), muss das Wasser dadurch gebildet werden, dass das Sauerstoffhaltige Radical Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt, welcher ausserhalb des Radicals sich befindet.

Es lässt sich annehmen, dass, wenn eine organische Säure nur Hydratwasser verloren hat, durch Auflösen derselben in Wasser, wieder das Hydrat der Säure gebildet werden muss. Wird das Wasser aus den Bestandtheilen der Säure gebildet, so wird entweder bei dem Auflösen der neuen Säure wieder Wasser zersetzt, indem sich der Wasserstoff mit dem Radicale verbindet, und der Sauerstoff sich zu dem Sauerstoff addirt, der in der Verbindung geblieben, wodurch die ursprüngliche Säure wieder gebildet wird, oder es wird kein Wasser zersetzt, in welchem Falle die neu entstandene eigenthümliche Säure auch im aufgelösten Zustande als eine neue erscheint. Auch kann der Fall eintreten, dass Wasser aus den Bestandtheilen der Säure gebildet wird, und dass dieses Wasser sich mit der neuen Säure, welche dadurch entsteht, als Hydratwasser vereinigt.

Die Ausscheidung des Wassers aus einer organischen Säure ist als die erste Zersetzung derselben zu betrachten, und sollen die Erscheinungen rein hervortreten, so muss die Temperatur, bei welcher dieselbe beginnt, möglichst gleichförmig erhalten werden.

Das *Hydratwasser verlieren* z. B. Weinsäure, Traubensäure, Bernsteinsäure etc.

$$\begin{array}{lll}
2 \text{ At. Weinsäurehydrat} & = C_8 H_4 O_{10} + 2 & HO - \tfrac{1}{2} HO. \\
= 1 \text{ ,, Tartralsäure} & = C_8 H_4 O_{10} + 1\tfrac{1}{2} & HO. \\
- \tfrac{1}{2} \text{ ,, Wasser} & = & \tfrac{1}{2} HO. \\
\hline
= 1 \text{ ,, Tartralsäure} & = C_8 H_4 O_{10} + & HO. \\
- 1 \text{ ,, Wasser} & = & HO. \\
\hline
= 2 \text{ ,, wasserfreie Weinsäure} & = C_8 H_4 O_{10}. &
\end{array}$$

Die *Traubensäure* verhält sich nach den Untersuchungen von *Fremy* ganz wie die Weinsäure. 2 Atome verlieren zuerst $\tfrac{1}{2}$ At. H O unter Bildung von Paratartralsäure, dann 1 At. Wasser; zuletzt wird wasserfreie Traubensäure gebildet.

Bernsteinsäure, rasch sublimirt, verliert zuerst die Hälfte, und bei Wiederholung der Sublimation, oder bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure sämmtliches Hydratwasser.

$$\begin{array}{lll}
2 \text{ At. Bernsteinsäurehydrat} & = C_8 H_4 O_6 + & 2 HO. \\
- 1 \text{ ,, Wasser} & = & HO. \\
\hline
= 2 \text{ ,, erstes Hydrat} & = C_8 H_4 O_6 + & HO. \\
- 1 \text{ ,, Wasser} & = & HO. \\
\hline
= 2 \text{ ,, wasserfreie Bernsteinsäure} & = C_8 H_4 O_6. &
\end{array}$$

Neben dem Verlust des Hydratwassers wird noch *Wasser aus den Bestandtheilen der Säure* gebildet bei dem Erhitzen der Citronensäure, Aepfelsäure etc.

$$\begin{array}{ll}
2 \text{ ,, Citronensäurehydrat} & = C_{12} H_6 O_{12} + 2 HO. \\
- 3 \text{ ,, Wasser} & = \quad HO \quad + 2 HO. \\
\hline
= 1 \text{ ,, geschmolzene Citronensäure} & = C_{12} H_5 O_{11}.
\end{array}$$

Nach den Untersuchungen von *Berzelius* ist aber die geschmolzene Citronensäure ein Gemenge von Akonitsäure und wasserfreier Citronensäure, und die erhitzten citronensauren Salze sind Doppelsalze beider Säuren (S. 64).

Die *Aepfelsäure* zerfällt bei 150° in Fumarsäure und Wasser, und bei 200° in Equisetsäure und Wasser, welche beide der Formel $C_4 H O_3$ entsprechen.

$$1 \text{ At. Aepfelsäure} = C_4 H_2 O_4 - 1\ HO = 1 \text{ At. } C_4 H O_3 + HO.$$

Das Wasser, welches demnach aus den Bestandtheilen der wasserfreien Aepfelsäure gebildet wird, bleibt mit der gebildeten Fumar- oder Equisetsäure als Hydratwasser verbunden.

Ebenso zerfallen 2 At. *Brenzgallussäure* bei 250° in 1 At. Melangallussäure und 2 At. Wasser, von denen 1 At. mit der Melangallussäure verbunden bleibt, und 1 At. *Milchsäure* in 1 At. Brenzmilchsäure und 1 At. Wasser.

2	At.	Brenzgallussäure	=	$C_{12}\,H_6\,O_6$.
— 2	„	Wasser	=	$H_2\,O_2$.
= 1	„	Melangallussäure	=	$C_{12}\,H_4\,O_4$.
1	„	Milchsäure	=	$C_6\,H_5\,O_5$.
— 1	„	Wasser	=	H O.
= 1	„	Brenzmilchsäure	=	$C_6\,H_4\,O_4$.

Wird die Brenzmilchsäure in Wasser gelöst, so bildet sich durch Wasserzersetzung wieder Milchsäure. Von diesen neuen Säuren ist nur die Melangallussäure nicht flüchtig, wegen der grossen Zahl der Kohlenstoffatome.

§. 158. *Bildung von Kohlensäure und einer neuen organischen Säure.*

Werden die organischen Säuren stärker erhitzt, als nöthig ist, um das basische Wasser zu verflüchtigen, so tritt bei einer gewissen Temperatur Entwicklung von Kohlensäure ein, während neue organische Produkte gebildet werden. Die Kohlensäure, welche entsteht, kann nur aus den Bestandtheilen der Säure entstehen. Enthalten die organischen Säuren mehr als 4 Atom Sauerstoff, so werden die neuen Verbindungen, welche sich bilden, noch saure Eigenschaften haben. So lange die Temperatur gleichförmig erhalten wird, sind auch die Produkte der Zersetzung dieselben. Steigt aber die Temperatur, so entstehen neue Stoffe. Je stärkere Hitze die neu gebildeten Verbindungen ertragen, ehe sie abermals zersetzt werden, desto leichter sind die Produkte, die sich bei bestimmten Temperaturen bilden, rein zu erhalten. Ist aber die Temperatur, bei welcher sich die neue Verbindung bildet, nicht sehr verschieden von derjenigen, bei welcher sie sich abermals zersetzt, so ist es schwierig, die Zersetzung so zu leiten, dass nicht gleichzeitig auch die andere eintritt, weil es, wie schon oben bemerkt wurde, kaum möglich ist, in einem Destillationsapparat an allen Punkten eine gleiche Temperatur hervorzubringen. So zerfällt die Gallussäure bei 220°—230° in Brenzgallussäure und Kohlensäure, und die Brenzgallussäure zersetzt sich zwischen 230° und 240° in Melangallussäure, und um so mehr, je höher die Temperatur steigt; die erhaltenen Resultate sind daher mehr die Ergebnisse der Elementaranalyse, als die der Wirklichkeit. Am sichersten gelingen die Versuche, wenn zu denselben nur kleine Quantitäten von den Stoffen benutzt werden, welche zersetzt werden sollen. Nehmen zugleich die Bestandtheile des Hydratwassers an der Zersetzung Theil, so werden die Erscheinungen noch verwickelter.

In den meisten Fällen wird neben der Kohlensäure, welche sich entwickelt, noch gleichzeitig Wasser aus den Bestandtheilen der Säuren

gebildet, welches mit der neu entstandenen Säure als Hydratwasser verbunden bleibt. Bei der Destillation der Gallussäure wird jedoch wasserfreie Brenzgallussäure gebildet, und ohne Zweifel ist diess auch bei andern Säuren der Fall.

	1 At.	Gallussäure	=	$C_7\ H_3\ O_5$.
—	1 „	Kohlensäure	+	$C\ \ O_2$.
=	1 „	Brenzgallussäure		$C_6\ H_3\ O_3$.
	2 „	Weinsäure	=	$C_8\ H_4\ O_{10}$.
—	3 „	Kohlensäure	+	$C_3\ \ O_6$.
=	1 „	Brenzweinsäurehydrat		$C_5\ H_4\ O_4 = C_5\ H_3\ O_3 + H\ O$ bei 300⁰.

Ferner:

	2 At.	Weinsäure	=	$C_8\ H_4\ O_{10}$.
—	2 „	Kohlensäure	+	$C_2\ \ O_4$.
=	1 „	Brenztraubensäure		$C_6\ H_4\ O_6 = C_6\ H_3 O_5 + H\ O$ „ 220⁰.
	1 „	Brenztraubensäure	=	$C_6\ H_4\ O_6$.
—	1 „	Kohlensäure	=	$C\ \ O_2$.
=	1 „	Brenzweinsäure		$C_5\ H_4\ O_5 = C_5\ H_3\ O_3 + H\ O$.

Zuerst entsteht also Brenztraubensäure, sie ist aber kaum flüchtig, und zerfällt daher sehr leicht in Brenzweinsäure und Kohlensäure, wesshalb beide Verbindungen stets gleichzeitig erhalten werden.

Ebenso zerfällt *Mekonsäure* je nach der Temperatur in Komensäure und Brenzmekonsäure.

	2 At.	Mekonsäure	=	$C_{14}\ H_4\ O_{14}$.
—	2 „	Kohlensäure	=	$C_2\ \ O_4$.
=	1 „	Komensäure		$C_{12}\ H_4\ O_{10}$ bei 200⁰.
	2 „	Mekonsäure	=	$C_{14}\ H_4\ O_{14}$.
—	4 „	Kohlensäure	=	$C_4\ \ O_8$.
=	1 „	Brenzmekonsäure		$C_{10}\ H_4\ O_6 = C_{10}\ H_3\ O_5 + H\ O$ bei 250⁰.

Ferner ist:

	1 At.	Komensäure	=	$C_{12}\ H_4\ O_{10}$.
—	2 „	Kohlensäure	=	$C_2\ \ O_4$.
=	1 „	Brenzmekonsäure		$C_{10}\ H_4\ O_6 = C_{10}\ H_3\ O_5 + H\ O$.

Die *Gerbsäure* zerfällt bei 215⁰ in Brenzgallussäure und Kohlensäure.

	3 At.	Gerbsäure	=	$C_{54}\ H_{24}\ O_{36}$.
—	6 „	Kohlensäure	=	$C_6\ \ O_{12}$.
=	8 „	Brenzgallussäure		$C_{48}\ H_{24}\ O_{24} = 8\ .\ C_6\ H_3\ O_3$.

Die Gerbsäure ist aber jedenfalls eine Verbindung höherer Ordnung, und enthält wahrscheinlich schon gebildete Gallussäure.

	3 At.	Akonitsäurehydrat	=	$C_{12}\ H_6\ O_{12}$.
—	2 „	Kohlensäure	=	$C_2\ \ O_4$.
=	2 „	Itakonsäurehydrat		$C_{10}\ H_6\ O_8 = 2\ C_5\ H_2\ O_3 + H\ O$.

§. 159. *Bildung von Wasser, Kohlensäure und einer oder mehreren neuen organischen Verbindungen.*

Gleichzeitige Bildung von Wasser und Kohlensäure tritt in den meisten Fällen ein. Z. B.

	2 At.	Schleimsäure	=	$C_{12}\ H_8\ O_{14}$.
− {	2 „	Kohlensäure	=	$C_2\ O_4$.
	5 „	Wasser	=	$H_5\ O_5$.
=	1 „	Brenzschleimsäure		$C_{10}\ H_3\ O_5$.

Nach *Crasso* besteht die erste Einwirkung der Wärme auf wasserfreie Citronensäure in der Bildung von Aceton, Kohlenoxyd, Akonitsäure, Wasser und Kohlensäure.

2 At. Citronensäure	= {	4 At.	Kohlenoxyd	C_4	O_4.
$C_{12}\ H_6\ O_{12}$		1 „	Kohlensäure	C	O_2.
		2 „	Wasser	H_2	O_2.
		1 „	Aceton	$C_3\ H_3$	O.
		1 „	Akonitsäure	$C_4\ H_3$	O_3.
				$C_{12} H_6$	O_{12}.

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Citronensäure in Akonitsäure zerfällt, und diese zuerst in Itakonsäure u. Kohlensäure, und durch stärkere Erhitzung in die übrigen Produkte übergeht.

Die *Gerbsäure* zerfällt bei 250° in Melangallussäure, Kohlensäure und Wasser.

	3 At.	Gerbsäure	=	$C_{54}\ H_{24}\ O_{36}$.
− {	6 „	Kohlensäure	=	$C_6\ H_{12}$.
	8 „	Wasser	=	$H_8\ O_8$.
=	4 „	Melangallussäure		$C_{48}\ H_{16}\ O_{16} = 4 . C_{12}\ H_4\ O_4$.

§. 160. Die Produkte, welche sich bilden, wenn die nicht flüchtigen organischen Säuren mit unorganischen, namentlich alkalischen Basen verbunden sind, sind im Wesentlichen dieselben, wie die, welche ohne Mitwirkung von Basen entstehen. Da aber durch die Verbindung mit der Basis die Säure grössere Beständigkeit erhält, so scheint zur Zersetzung bei Anwesenheit einer Basis eine höhere Temperatur nöthig zu sein, als in ihrem freien Zustande. Wegen dieser höhern Temperatur aber treten mehr Zersetzungsprodukte auf, und der Prozess ist demnach complicirter. Die Kohlensäure, die nebenbei gebildet wird, bleibt dann ganz oder theilweise mit der Basis verbunden.

Werden die Hydrate der organischen Säuren mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronhydrat erhitzt, so wird das Hydratwasser zersetzt, der Wasserstoff entweicht als Gas, während der freigewordene Sauerstoff bei nicht zu hoher Temperatur

das organische Radical höher oxydirt, oder bei stärkerer Hitze das Radical in Kohlensäure und Wasser überführt. Bei einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat bleibt zuletzt reines kohlensaures Kali. Spiroylige Säure mit Kalihydrat geschmolzen, gibt spiroylsaures Kali und Wasserstoffgas. Die meisten Säuren verwandeln sich beim Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in Kleesäure und Essigsäure; es findet daher eine gänzliche Umsetzung der Bestandtheile statt (man vergl. Einwirkung von Kalihydrat auf organische Verbindungen).

§. 161. *Zersetzung der flüchtigen organischen Säuren.*

Die Erscheinungen, welche bei der Zersetzung der flüchtigen organischen Säuren durch die Wärme beobachtet werden, sind im Wesentlichen dieselben, wie bei den nicht flüchtigen. In den meisten Fällen bildet sich Kohlensäure und eine neue indifferente oder basische Verbindung. Da die flüchtigen Säuren, nur wenige ausgenommen, 3 At. Sauerstoff enthalten, so versteht es sich von selbst, dass, wenn durch die Bildung von Kohlensäure wenigstens 2 At. Sauerstoff entzogen werden, die neue Verbindung keine sauren Eigenschaften mehr zeigen kann.

Soll die Zersetzung der flüchtigen Säuren durch die Hitze eintreten, so müssen sie entweder rasch über ihren Siedpunkt erhitzt, was gewöhnlich dadurch geschieht, dass sie durch glühende Röhren geleitet werden, oder an eine unorganische Basis gebunden werden, wodurch sie ihre Flüchtigkeit verlieren.

Bei der Zersetzung der Essigsäure nimmt das Hydratwasser der Säure keinen Theil an der Zersetzung; bei der Benzoesäure wird gleichzeitig auch das Hydratwasser zerlegt. *D'Arcet* leitete die Benzoesäure über glühendes Eisen; ob demselben ein besonderer Einfluss bei der Zersetzung zugeschrieben werden muss, ist so lange nicht bewiesen, als nicht dargethan ist, dass sich die Säure bei derselben Temperatur ohne Eisen nicht zersetzt.

Wird die *Essigsäure* durch eine schwach rothglühende Röhre geleitet, so zerfällt sie in Aceton und Kohlensäure:

1 At.	Essigsäure	=	$C_4\ H_3\ O_3$.
— 1	,, Kohlensäure	=	$C\ \ O_2$.
= 1	,, Aceton		$C_3\ H_3\ O$.
1	,, Benzoesäurehydrat	=	$C_{14}\ H_6\ O_4$.
— 2	,, Kohlensäure	=	$C_2\ \ O_4$.
= 1	,, Benzin		$C_{12}\ H_6$.

Bei der Destillation der Oelsäure bilden sich Fettsäure, Kohlensäure und eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung. Die Margarinsäure zerlegt sich bei gleicher Behandlung

in Margarin, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser. So zerfallen

2 At. Oelsäurehydrat	$= C_{88} H_{80} O_{10}$;	2 At. Margarinsäure	$= C_{68} H_{66} O_6$.
in 1 ,, Fettsäurehydrat	$= C_{10} H_9 O_4$.	in 1 ,, Margarin	$= C_{34} H_{33} O$. (?)
,, 3 ,, Kohlensäure	$= C_3 O_7$.	,, 2 ,, Kohlensäure	$= C_2 O_4$.
,, 0 ,, Kohlenwasserstoff	$= C_{71} H_{71}$	,, 0 ,, Kohlenwasserstoff	$= C_{32} H_{32}$
,, 4 ,, Kohle	$= C_4$	,, 1 ,, Wasser	$= H O$.
	$C_{88} H_{80} O_{10}$.		$C_{68} H_{66} O_6$.

Bei der Zersetzung unter Mitwirkung alkalischer Basen bildet sich ebenfalls Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, während eine flüchtige nicht saure Verbindung gebildet wird. Je nach der Menge der Basis ist öfters der Erfolg verschieden. So liefert neutraler benzoesaurer Kalk Kohlensäure und Benzon; und Benzoesäurehydrat, mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk erhitzt, Kohlensäure und Benzin; im letztern Falle wird das Hydratwasser der Säure zugleich zersetzt. Die Produkte, welche aus den wasserfreien Salzen erhalten werden, entstehen fast alle auf gleiche Weise, nämlich durch Bildung von 1 At. Kohlensäure. Z. B.

1 At. Baldriansäure	$= C_{10} H_9 O_3$.	1 At. Essigsäure	$= C_4 H_3 O_3$.
− 1 ,, Kohlensäure	$= C\ O_2$.	− 1 ,, Kohlensäure	$= C\ O_2$.
= 1 ,, Valeron	$C_9 H_9 O$.	= 1 ,, Aceton	$C_3 H_3 O$.
1 ,, Benzoesäure	$= C_{14} H_5 O_3$.	1 ,, Zimmtsäure	$= C_{18} H_7 O_3$.
− 1 ,, Kohlensäure	$= C\ O_2$.	− 1 ,, Kohlensäure	$= C\ O_2$.
= 1 ,, Benzon	$C_{13} H_5 O$.	= 1 ,, Cinnamon	$C_{17} H_7 O$. (?)

u. s. w.

Pelouze hat über die Zersetzung der organischen Säuren durch die Wärme ein Gesetz aufgestellt (Pogg. Annal. 31; 210), welches also lautet: Jede brenzliche Säure plus einer gewissen Quantität Wasser und Kohlensäure, oder nur einer dieser beiden Körper, gibt immer die Säure, aus welcher sie entstanden ist. Verflüchtigt sich die brenzliche Säure bei einer nicht sehr hohen Temperatur, so wird keine Kohle ausgeschieden, und das Wasser und die Kohlensäure, welche sich entwickeln, sind vollkommen rein. Ist die brenzliche Säure schwer flüchtig, so sind Wasser und Kohlensäure mit brenzlichen Oelen verunreinigt, welche als Zersetzungsprodukte der brenzlichen Säuren zu betrachten sind.

Poggendorff zeigte jedoch (ibid. 212), dass in der Allgemeinheit, mit der *Pelouze* das Gesetz ausgesprochen habe, dasselbe so gut als kein Gesetz sei; denn wenn zwischen dem Wasser und der Kohlensäure kein bestimmtes Verhältniss festgesetzt werde, so beschränke es sich auf die brenzlichen Säuren ebenso wenig, wie überhaupt auf alle aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Säuren, sondern erstrecke sich

auf alle ternären Verbindungen dieser Elemente; indem sich immer der Unterschied in der Zusammensetzung zweier ternärer Verbindungen dieser Art durch eine gewisse Anzahl Atome von Kohlensäure und Wasser ausdrücken lasse, und nicht bloss von Wasser und Kohlensäure, sondern auch von Wasser und Kohlenwasserstoff, von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, kurz von irgend einem andern Paare binärer Verbindungen der genannten Elemente, sobald die Verbindungen nur nicht dieselben Elemente einschliessen.

§. 162. *Zersetzung der nicht sauren Oxyde und deren Hydrate.*

Die nicht sauren Verbindungen der binären, aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radicale mit Sauerstoff, bestehen grösstentheils aus 1 At. Radical + 1 oder 2 At. Sauerstoff. Hieher gehören Aether, Weingeist, Aldehyd; sehr viele flüchtige Oele, auch die Harze können hieher gerechnet werden. Diese Verbindungen werden, wie so eben gezeigt wurde, auch bei der Zersetzung der flüchtigen organischen Säuren gebildet. Sie sind meistens flüchtig und müssen, wenn sie zersetzt werden sollen, schnell einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. Sie zerfallen meistens in Wasser, und wenn die Hitze nicht zu hoch ist, in eine flüchtige Kohlenwasserstoffverbindung. Wasserfreie Basen, wie gebrannter Kalk, so wie wasserfreie unorganische Säuren, wie die wasserfreie Phosphorsäure, befördern, wegen ihrer Verwandtschaft zum Wasser, die Zersetzung. In höherer Temperatur treten die Zersetzungen der bei niedrigerer Temperatur gebildeten Kohlenwasserstoffverbindungen ein. Der *Campher* zerfällt über glühenden gebrannten Kalk geleitet in Camphron und Wasser, und das *Aethal* mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt in Ceten und Wasser; ebenso gibt *Amyloxyd* Amilen und Wasser.

	1	At. Campher	=	$C_{20} H_{16} O_2$		1	At. Aethal	=	$C_{32} H_{34} O_2$
—	2	„ Wasser	=	$H_2 O_2$	—	2	„ Wasser	=	$H_2 O_2$
=	1	„ Camphron		$C_{20} H_{14}$	=	1	„ Ceten		$C_{32} H_{32}$.
	1	„ Fuselöl	=	$C_{10} H_{12} O_2$		2	„ Aceton	=	$C_6 H_6 O_2$
—	2	„ Wasser	=	$H_2 O_2$	—	2	„ Wasser	=	$H_2 O_2$
=	1	„ Amilen		$C_{10} H_{10}$	=	1	„ Mesitylen		$C_6 H_4$.

u. s. w.

Werden *Aetherdämpfe* langsam durch eine glühende Röhre geleitet, so werden sie vollständig unter Bildung von Elaylgas, Grubengas, Aldehyd und Wasser zersetzt.

3 At. Aether	= {	3 At. Elaylgas	$C_6 H_6$
$C_{12} H_{15} O_3$		2 „ Grubengas	$C_2 H_4$
		1 „ Aldehyd	$C_4 H_4 O_4$
		1 „ Wasser	$H O$
			$C_{12} H_{15} O_5$.

Ebenso zerfallen die *Weingeistdämpfe* durch eine glühende Röhre geleitet vollständig in ein Gemenge von Grubengas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, während zugleich noch eine kleine Menge einer festen krystallinischen Substanz gebildet wird.

Die *nicht flüchtigen Harze* geben bei der Destillation für sich Wasser und Oxyde, welche weniger Sauerstoff enthalten, und mit Kalk erhitzt Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

	½ At. Colophon	$= C_{20}H_{15}O_2$		1 At. Pimarsäure	$= C_{20}H_{15}O_2$
—	1 „ Wasser	$= HO$	—	1 „ Wasser	$= HO$
=	1 „ Resineon	$C_{20}H_{14}$	=	1 „ Pimaron	$C_{20}H_{14}$.

u. s. w.

Werden die Hydrate der nicht sauren Oxyde mit geschmolzenem Kalihydrat in Berührung gebracht, oder werden sie über ein schwach glühendes Gemenge von Kali- oder Natronhydrat und gebranntem Kalk geleitet, so findet entweder unter Wasserstoffgasentwicklung eine höhere Oxydation des Oxydes, oder eine gänzliche Umsetzung der Bestandtheile statt. Dabei wird jedesmal das Hydratwasser sowohl der organischen Verbindung als der unorganischen Basis zersetzt, und der Sauerstoff desselben zur Oxydation des organischen Radicales verwandt (von den reinen Oxydationserscheinungen wird später die Rede sein). So zerfällt das *Glycyloxydhydrat* unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Essigsäure und Ameisensäure, der *Weingeist* liefert Essigsäure, der *Aether* zersetzt sich unter Bildung von kohlensaurem Kali in Wasserstoffgas und Grubengas. Der *Holzgeist* liefert Ameisensäure, und das Aceton Kohlensäure, Grubengas und Wasserstoffgas.

	1 At. Glycyloxydhydrat	$C_6H_4O_2$	=	1 At. Essigsäure	$C_4H_4O_4$
+	6 „ Wasser	H_6O_6		1 „ Ameisensäure	$C_2H_2O_4$
				4 „ Wasserstoffgas	H_4
		$C_6H_{10}O_8$			$C_6H_{10}O_8$
	1 At. Weingeist	$C_4H_6O_2$	=	1 At. Essigsäure	$C_4H_4O_4$
+	2 „ Wasser	H_2O_2		4 „ Wasserstoffgas	H_4
		$C_4H_8O_4$			$C_4H_8O_4$
	1 At. Holzgeist	$C_2H_4O_2$	=	1 At. Ameisensäure	$C_2H_4O_4$
+	2 „ Wasser	H_2O_2		2 „ Wasserstoff	H_2
		$C_2H_6O_4$			$C_2H_6O_4$

§. 163. *Zersetzung der Sauerstoffverbindungen höherer Ordnung.*

Der Verlauf des Prozesses, welcher bei der Zersetzung durch die Wärme der nicht flüchtigen Verbindungen höherer Ordnung, wie Holz, Gummi, Zucker statt findet, ist lange nicht so genau

bekannt, als bei den bereits abgehandelten Stoffen; namentlich sind über die Produkte, welche bei bestimmter und gleichförmiger Temperatur entstehen, keine Versuche angestellt. Die organische Substanz wurde immer einer fortwährenden gesteigerten Hitze so lange ausgesetzt, bis sich keine flüchtigen Produkte mehr entwickelten, und dadurch ein Gemenge von Substanzen erhalten, deren vollständige Trennung kaum möglich sein möchte. Die meisten Produkte, welche sich bilden, sind secundäre, d. h. solche, welche durch Zersetzung früher gebildeter entstanden sind, und die Zahl dieser secundären Produkte muss um so grösser sein, je schneller die Apparate, in denen die Zersetzung vorgenommen wird, bis zum Glühen erhitzt werden, indem dann die Stoffe, welche sich bilden, durch glühende Gefässe geleitet werden.

Der Verlauf der Operation ist, so weit derselbe bekannt, folgender: Werden die Stoffe in einem gläsernen Destillationsapparat erhitzt, so kommen diejenigen, welche in höherer Temperatur schmelzen, zuerst in Fluss und dann ins Kochen. Nicht schmelzbare, wie z. B. das Holz, auf welches sich überhaupt die meisten Untersuchungen beziehen, färben sich braun und nehmen einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch an. Von Anfang bis zu Ende der Zersetzung entweichen gasförmige Produkte; zuerst geht eine fast farblose Flüssigkeit über, welche grösstentheils Wasser ist; dann färbt sich, unter Bildung eines dicken weissen Rauches, dieselbe gelb; bei steigender Temperatur erscheint eine ölige Flüssigkeit, welche immer dunkler und consistenter wird, zuletzt beinahe schwarz aussieht, und so dick wird, dass sie kaum mehr die Wandungen des Retortenhalses herab fliessen kann. So bald keine Gase mehr kommen, ist die Operation beendigt; in der Retorte selbst bleibt Kohle zurück.

Ganz auf gleiche Weise verhalten sich auch die nicht flüchtigen organischen Säuren, wenn sie einer fortwährend gesteigerten Hitze ausgesetzt werden, so wie die flüchtigen Stoffe, wenn sie durch stark glühende Röhren geleitet werden, und dieser Prozess ist es, welcher eigentlich trockene Destillation genannt wird.

Die *Produkte*, welche bei der *trockenen Destillation* gebildet werden, sind daher: 1) *Gase*, 2) *flüchtige Verbindungen* und 3) *Kohle*.

§. 164. *Gase*. Die Gase, welche sich bei der trockenen Destillation der organischen Verbindungen bilden, verändern sich während der ganzen Dauer der Operation; sie sind verschieden nach der Zusammensetzung der organischen Verbindungen, welche

zersetzt werden, und nach der Temperatur. Verbindungen, welche sehr Sauerstoff-reich sind, wie Holz, Gummi, Zucker etc., geben im Anfang der Operation viel Kohlensäure, und später Kohlenoxydgas; indem so der Sauerstoff auf die vorhandenen Radicale einwirkt, und einen Theil des einzelnen Kohlenstoffatomen oxydirt, bilden sich neue Radicale, welche entweder für sich entweichen, oder sich mit einem Theil Sauerstoff zu flüchtigen Oxyden vereinigen. In dem Verhältniss als daher die Kohlensäure abnimmt, entweichen Gase, welche aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen; dieselben sind bei *Holz* und *ähnlichen Verbindungen* wenig ölbildendes Gas und andere Kohlenstoff-reiche, durch Chlor absorbirbare Gase, hauptsächlich aber Grubengas. Dann nimmt auch das Kohlenoxyd ab, die Temperatur steigt immer höher, und da nun fast aller Sauerstoff verschwunden, so destilliren fortwährend neue Verbindungen über, welche entweder keinen oder doch nur sehr wenig Sauerstoff erhalten. Befinden sich die Wandungen des Apparats in starker Glühhitze, so zerfallen die Kohlen-reichen Gase zuerst in Kohle und Grubengas und zuletzt auch dieses in Kohle und reines Wasserstoffgas.

Werden Sauerstoff-arme und Kohlenstoff-reiche Verbindungen, wie *fette Oele*, *Harze* oder die *flüssigen Produkte*, welche bei der trockenen Destillation neben den Gasen gebildet werden, tropfenweise in glühende Cylinder, welche mit glühenden Steinen gefüllt sind, gebracht, so werden sie augenblicklich vollständig zersetzt; es scheidet sich Kohle aus, während flüssige Produkte und Gase gebildet werden. In der Weissglühhitze zersetzt sich der Körper fast ganz in Kohle und Wasserstoffgas; es werden daher wenig flüssige Produkte erhalten. Sind die Apparate nur schwach rothglühend, so ist das Gasgemenge, welches entweicht, reich an Kohlenstoff, und desshalb sind schlechte Oelsorten, Pechöl, Theer etc., besonders zur Gasbeleuchtung geeignet.

Nach den in England gemachten Beobachtungen liefert eine englische Gallone fettes Oel ungefähr 100 Cubikfuss brauchbares Leuchtgas, welches 30 — 40 % ölbildendes Gas und andere durch Chlor absorbirbare, mit leuchtender Flamme brennende flüchtige Verbindungen enthält.

Nach den Versuchen von *Henry* bestand ein bei niedriger Temperatur aus Theer erhaltenes Leuchtgas von 0,906 spez. Gewicht aus:

38,0	Raumtheile	durch Chlor absorbirbares Gas.
46,5	„	Grubengas.
9,5	„	Kohlenoxydgas.
3,0	„	Wasserstoffgas.
3,0	„	Stickstoffgas.
100,0.		

Oelgas, bei starker Rothglühhitze erhalten, hatte ein spez. Gewicht von 0,464, ein anderer von 0,590, und Oelgas, bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen, von 0,758. Ihre Zusammensetzung war folgende:

	bei starker	Rothglühhitze.	bei niedriger Temperatur.
Spezifisches Gewicht	0,462	0,590	0,758
Durch Chlor absorbirbares Gas	6,0	19,0	22,5
Grubengas	28,2	32,4	50,3
Kohlenoxydgas	14,1	12,2	15,5
Wasserstoffgas	45,1	32,4	3,0
Stickstoffgas	6,6	4	3,0
	100,0	100,0	100,0

§. 165. ***Steinkohlengas.*** **Das Gas, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhalten, und namentlich in England zur Gasbeleuchtung benutzt wird, ist ebenfalls nach der Zusammensetzung der Steinkohle und nach der Temperatur, bei welcher es dargestellt wurde, verschieden.**

Das Verhältniss zwischen dem Sauer- und Wasserstoffgehalt der Steinkohlen ist sehr wechselnd. Die Sauerstoff-reichen verhalten sich in der Hitze, wie das Holz, sie schmelzen nicht, und hinterlassen eine Kohle (Coaks) von der Form der Steinkohle; dieselben werden *Sandkohlen* genannt. Bei überwiegendem Wasserstoffgehalt sind die Steinkohlen schmelzbar, blähen sich bei der trockenen Destillation stark auf, und hinterlassen nach derselben eine schwammige, sehr poröse Kohle: *Backkohlen*. In der Mitte zwischen den Sand- und Backkohlen stehen die *Sinterkohlen*, welche nach der Zersetzung durch die Wärme eine feste, zusammengesinterte Masse hinterlassen. Der Anthrazit ist fast reine Kohle, und desshalb nicht schmelzbar.

Folgende Tabelle, aus den Untersuchungen von *Regnault* entnommen, gibt das Verhältniss zwischen dem Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffgehalt einiger fossilen Brennstoffe an (Erd. Journal. 18; 169). Der Vergleichung wegen ist die Zusammensetzung der Braunkohle, des Torfs, der Holzfaser und der Fette ebenfalls angegeben.

Namen.	Vorkommen.	Beschaffenheit der Coaks.	Spez. Gewicht.	Zusammensetzung.			Mit 100 Atomen Kohlenstoff sind verbunden nach Atomen	
				Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Sauer-stoff.	Wasser-stoff.	Sauer-stoff.
Anthrazite	Pensylvanien	pulverig	1,462	90,45	2,43	2,55	329	20
	Mayenne	pulverig	1,367	91,98	3,92	3,16	522	26
Steinkohlen der Uebergangsformation	Newcastle	sehr aufgebläht	1,280	87,95	5,24	5,41	729	47
	Flénu von Mons	aufgebläht	1,276	84,67	5,29	7,94	765	72
	Lancashire	aufgebläht	1,317	83,75	5,66	8,04	834	74
Steinkohlen aus dem Flötzgebirge	Oberkirchen	aufgebläht	1,279	89,50	4,83	4,67	661	40
	Saint Girons	gesintert	1,316	72,94	5,45	17,53	916	184
	Bellstat	gesintert	1,305	75,41	5,70	17,91	941	182
Steinkohlen und Braunkohlen der tertiären Formation	Rhonemündungen	pulverig	1,214	63,88	4,58	18,11	888	217
	Meisner	pulverig	1,354	71,71	4,85	21,67	827	251
	Utznach	wie bei Holz	1,467	56,04	5,70	36,07	1247	492
Torf	Vulcaire			57,05	5,63	31,76	591	416
	Long			58,09	5,93	31,37	612	405
	Champ-du-Feu			57,79	6,11	30,77	585	400
Holzfaser				52,65	5,25	42,10	600	600
Fett und Harz	Baumöl			77,21	13,36	9,43	1111	89
	Wachs			81,80	12,67	5,54	930	53
	Kolophonium			79,27	10,15	10,59	768	100

Was an der procentischen Zusammensetzung fehlt, ist als Asche in Rechnung zu bringen.

Je mehr der Wasserstoff den Sauerstoff überwiegt, wie bei den Steinkohlen der Uebergangsformation, welche Backkohlen sind, desto mehr Kohlenwasserstoffgase werden bei der trockenen Destillation gebildet; diese Kohlen können allein nur zu der Gasbeleuchtung angewandt werden. Die Anthrazite geben nur wenig Gas; dasjenige der Sinter- und Sandkohle ist reich an Kohlensäure und Kohlenoxyd. Ausser Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff enthalten die Steinkohlen noch 1 bis 1½ Prozent Stickstoff, und mehr oder weniger Schwefel, verbunden mit Eisen.

Da bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, wie bei der Zersetzung des Fetts, noch eine grosse Menge flüchtiger, bei gewöhnlicher Temperatur aber flüssige, durch Chlor absorbirbare Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet werden, welche wie alle flüchtigen Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so sind dem Steinkohlengas auch von diesen geringe Quantitäten beigemengt, welche selbst durch starke Abkühlung nicht vollständig in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Diese beigemengten Stoffe vermehren noch bedeutend die Leuchtkraft des Gases.

Das meiste und für die Beleuchtung beste Gas gibt eine Backkohle, welche Cannelkohle genannt wird; 1 Pfund derselben liefert ungefähr 4½ Cubikfuss. *Henry* hat das Gasverhältniss untersucht, welches bei der trockenen Destillation der Wigan-Cannelkohle in der 1ten, 5ten und 10ten Stunde von Anfang der Operation an gerechnet erhalten. 100 Theile Gas bestanden:

Zeit.	Spezif. Gewicht.	Durch Chlor absorbirbares Gas.	Grubengas.	Kohlenoxydgas.	Wasserstoffgas.	Stickstoffgas.
in der ersten Stunde	0,650	13	82	3,2	0,0	1,3
	0,620	12	72	1,9	8,8	5,3
	0,630	12	58	12,3	16,0	1,7
nach 5 Stund.	0,500	7	56	11	21,3	4,7
„ 10 „	0,345	0	20	10	60,0	10,0

Die Steinkohlen geben demnach weniger durch Chlor absorbirbares Gas als die Fette und die Harze.

§. 166. *Flüssige Destillationsprodukte.* Die flüssigen Produkte, welche bei der trockenen Destillation von Holz, Fett, Steinkohlen etc. gebildet werden, waren der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das flüssige Destillat besteht zunächst aus einer wässerigen, gelb gefärbten, und aus einer öligen, dunkel gefärbten Flüssigkeit oder dem Theer.

Die *wässerige Flüssigkeit*, welche bei der trockenen Destillation des *Holzes* erhalten wird, ist eine Auflösung von brenzlichen Oelen, Essigsäure, Holzgeist, Xylit; sie enthält ferner einen gelben Farbstoff, das Pyroxanthin und einige extractartige Stoffe, welche *Berzelius Brandextracte* genannt hat. In denselben befinden sich also hauptsächlich die Sauerstoff-reichen Verbindungen, während die *ölige Flüssigkeit* ein Gemenge Kohlen- und Wasserstoff-reicher Verbindungen ist. Wird die letztere mit Wasser destillirt, so geht nach den Untersuchungen von *Berzelius* ein flüchtiges, dünnflüssiges, aber gelb gefärbtes Oel, das *Brandöl* (Pyrelain und Pyrostearin) über, welches durch mehrmaliges Umdestilliren farblos erhalten werden kann, und in der Retorte bleibt ein pechartiger Körper zurück, welcher in seinen Eigenschaften am meisten mit den Harzen übereinkommt, *Brandharz* (Pyrretin). Das Brandöl ist ein Gemenge vieler flüchtiger Oele von verschiedener Zusammensetzung und ungleichen physicalischen Eigenschaften, und sie theilen sich in Beziehung ihres Verhaltens zur Luft in 2 Klassen; die eine derselben besitzt in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, sie reduciren das schwefelsaure Eisenoxyd zu Oxydul und verwandeln sich in dunkel gefärbte Harze; die zweite Klasse verhält sich passiv gegen den Sauerstoff: sie wirken nicht auf das schwefelsaure Eisenoxyd, und erleiden daher an der Luft keine Veränderung. Wird der Theer ohne Wasser einer Destillation unterworfen, so wird er auf gleiche Weise, wie die schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen (§. 148) fortwährend zersetzt, und hinterlässt dann Kohle als Rückstand.

Reichenbach hat aus dem Holztheer viele theils aus Kohlen- und Wasserstoff, theils aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehende Verbindungen abgeschieden. Viele der von *Reichenbach* erhaltenen Stoffe sind jedoch ohne Zweifel erst durch die Einwirkung von chemischer Reagentien auf den Theer gebildet worden. Zu den von *Reichenbach* entdeckten Produkten gehören: Kreosot, Kapnamor, Picamar, Cedriret, Pittakal; ferner Eupion und die von *Laurent* dargestellten, als Chrysen und Pyren.

Aus dem *Steinkohlentheer* wurden besonders von *Laurent* und *Runge* ebenfalls mehrere interessante Verbindungen, wie Naphtalin, Spirol (Phenylhydrat), Anilin etc. erhalten. Der *Theer von Fetten* wurde hauptsächlich von *Faraday* und *Hess* untersucht. Der erstere erhielt durch Compression des Oelgases drei eigenthümliche Verbindungen. Nach den Versuchen von *Hess* werden bei der Destillation der Fette im Anfang flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten, welche durch Schwefelsäure geschwärzt werden, während die minder flüchtigen und desshalb später erscheinenden Verbindungen der Einwirkung der Schwefelsäure vollständig widerstehen.

Mit dem *Harztheer* beschäftigten sich vorzüglich *Fremy*, *Pelletier* und *Walter*; sie isolirten aus demselben Retisteren, Retinaphta, Retinyl etc. Zu den brenzlichen Harzprodukten gehört auch das *Pech*, welches

aus harzreicherem Holz mehrerer Pinusarten durch Ausschmelzen erhalten wird etc.

§. 167. *Kohle.* Die Kohle bleibt, nachdem die flüchtigen Verbindungen durch die Hitze vollständig ausgetrieben sind, in der Retorte zurück, und stellt eine schwarze, mehr oder weniger poröse Masse dar. Ist der Körper vor seiner Zersetzung und während derselben nicht schmelzbar, wie z. B. das Holz, so hat die Kohle noch die Form der Substanz, aus der sie erhalten wurde; im entgegengesetzten Falle bildet sie eine aufgeblähte, schwammige Masse, so die Kohle, welche bei der Zersetzung des Zuckers zurückbleibt. Werden die Dämpfe von flüchtigen Oelen oder von andern Kohlenstoff-reichen Verbindungen durch weissglühende Röhren geleitet, so scheidet sich die Kohle in Gestalt eines feinen Pulvers ab. Im Grossen werden hauptsächlich Holz und Steinkohlen, auch Torf, selten aber die Braunkohlen zur Darstellung der Kohle benutzt.

Holzkohle. In der reinen Holzfaser, welche aus 52,65 Kohlenstoff, 5,25 Wasserstoff und 42,10 Sauerstoff besteht, ist das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff, wie im Wasser. Im lufttrockenen Zustande enthält sie nach den Versuchen von *Rumford* nach 16—20 % hycroscopisches Wasser, welches erst bei 100 bis 120° vollständig entweicht; im lufttrockenen Holze, wie dasselbe allein nur zur Darstellung der Kohle angewandt wird, können daher 38 % Kohle angenommen werden. Da der Sauerstoff der Holzfaser genau hinreicht, um mit dem Wasserstoff derselben Wasser zu bilden, so würden, wenn es möglich wäre die trockene Destillation so zu leiten, dass der ganze Sauerstoff und Wasserstoffgehalt als Wasser austräte, von 100 Theile lufttrockenem Holze 38 Theile Kohle erhalten werden. Der Sauerstoff verbindet sich aber nicht allein mit dem Wasserstoff, sondern auch mit dem Kohlenstoff; es bilden sich ferner, wie aus dem Mitgetheilten hinreichend hervorgeht, flüchtige Kohlenwasserstoffe und Oxyde derselben; ausserdem besitzt die glühende Kohle die Fähigkeit, das Wasser zu zersetzen, und sich mit den Bestandtheilen desselben zu vereinigen, und es kann daher unter keinen Umständen sämmtlicher Kohlenstoff des Holzes bei der trockenen Destillation gewonnen werden. Die Ausbeute an Kohle ist um so grösser, je mehr sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff vereinigt, je langsamer die Destillation des Holzes von statten geht, und um so vollständiger vor der beginnenden Zersetzung das hycroscopische Wasser entfernt ist; die Quantität der Kohle bei der langsamen Verkohlung beträgt 25—27 %, es werden daher nur 10—12 Theile Kohle aus dem Holze durch Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff weggeführt. Bei einer raschen Erhitzung aber sind diejenigen Theile des Holzes, welche zunächst den Wandungen der Destillationsapparate liegen, bereits zersetzt, und die abgeschiedene Kohle befindet sich im glühenden

Zustande, während das in der Mitte liegende Holz erst die Temperatur angenommen hat, bei welcher das hycroscopische Wasser entweicht; die Wasserdämpfe, welche sich bilden, werden nun von der glühenden Kohle zersetzt, und dadurch wieder ein Theil der zuerst abgeschiedenen Kohle in Verbindung mit den Bestandtheilen des Wassers entfernt; ja könnten alle Theile des Holzes gleichzeitig und schnell bis zum lebhaften Glühen erhitzt werden, so würde wahrscheinlich gar kein Wasser gebildet, und sämmtlicher Wasser- und Sauerstoff desselben in Verbindung mit Kohlenstoff ausgeschieden werden. Die Quantität der Kohle bei rascher Erhitzung beträgt selten mehr als 15 %.

Soll demnach die grösste Kohlenausbeute erzielt werden, so muss, zur Entfernung des hycroscopischen Wassers, das Holz erst längere Zeit einer Temperatur von 120° ausgesetzt, und dann die Erhitzung sehr langsam gesteigert werden. Ist dagegen die Gewinnung der Destillationsprodukte der Zweck der Zersetzung, und soll namentlich viel Theer erhalten werden, so ist die Erhitzung rasch bis zum lebhaften Glühen zu steigern, und dieselbe muss so lange fortgesetzt werden, als noch flüchtige Stoffe entweichen, damit kein oder doch nur wenig Wasserstoff mit der Kohle verbunden bleibt.

Folgende Tabelle gibt die Quantität der Kohle an, welche nach den Versuchen von *Karsten* bei rascher und langsamer Verkohlung erhalten werden.

Namen des lufttrockenen Holzes.	Bei rascher Verkohlung.	Bei langsamer Verkohlung.
Junges Eichenholz	16,54	25,60
Altes ,,	15,91	25,71
Junges Rothbuchenholz	14,87	25,87
Altes ,,	14,15	26,15
Junges Weissbuchenholz	13,12	25,22
Altes ,,	13,65	26,45
Junges Erlenholz	14,45	25,65
Altes ,,	15,30	25,65
Junges Birkenholz	13,05	25,05
Altes ,,	12,20	24,70
Junges Fichtenholz	14,25	25,25
Altes ,,	14,05	25,00
Junges Tannenholz	16,32	27,72
Altes ,,	15,35	24,75
Junges Kieferholz	15,32	26,05
Altes ,,	13,75	25,95
Lindenholz	13,30	24,60

Im Grossen wird die Verkohlung entweder in ganz oder halb verschlossenen Räumen vorgenommen. Der Unterschied beider Arten besteht darin, dass bei der Verkohlung in verschlossenen Räumen die Erhitzung, wie bei jeder Destillation, von Aussen angebracht wird. Die eisernen Cylinder oder die gemauerten Oefen, welche zur Verkohlung dienen, stehen mit Vorlagen in Verbindung, in welchen die Verdichtung der Destillationsprodukte statt findet, und zugleich ist die Vorrichtung angebracht, dass die Gase, welche beim Holz nicht technisch zu benutzen sind, unter den Feuerherd geleitet werden. Bei der Verkohlung in halbverschlossenen Räumen (Meilerverkohlung) wird die Hitze, welche zur Zersetzung nöthig ist, durch Verbrennen eines Theiles des Holzes, oder vielmehr der Destillationsprodukte, hervorgebracht; die Operation ist durch Regulirung des Luftzuges so zu leiten, dass zu der ausgeschiedenen Kohle die Luft keinen Zutritt hat. Das Holz wird in den stehenden Meilern so zusammengeschichtet, dass der Haufen die Gestalt eines abgestumpften Kegels oder eines Gewölbes annimmt; derselbe wird, um den Zutritt der Luft abzuhalten, von Aussen mit Rasen, Torf oder sogenannter Kohlenlösche (zerkleinerten Kohlen) bedeckt. Die Holzmasse wird in der Mitte, wo sich ein Kanal befindet, entzündet, und ist dieselbe in Brand gerathen, so wird der Kanal verstopft, und die Verbrennung durch Löcher, welche um den Meiler herum angebracht werden, in der Art regulirt, dass die ausgeschiedene Kohle nicht verbrennen kann. Entweicht daher aus den Oeffnungen kein Rauch mehr, so müssen dieselben verstopft, und die Verbrennung an eine andere Stelle des Meilers geleitet werden. Nach den Versuchen von *Juncker* beträgt die Kohlenausbeute von lufttrockenem Holze, je nach dem Gehalt an hycroscopischem Wasser 12—24 %. Der mittlere Ertrag ist 20 %, oder 1 Mass Holz gibt bei guter Leitung des Meilers ungefähr $^{7}/_{10}$ Mass Kohlen.

Auf die physicalischen Eigenschaften der Kohle hat die Temperatur, bei welcher die Verkohlung des Holzes vorgenommen wurde, den wesentlichsten Einfluss. So sind die nicht stark geglühten Kohlen nach den Beobachtungen von *Chenvreusse* Nichtleiter für die Elektricität, sie erregen mit Zink keine Contaktelektricität, sind schlechte Wärmeleiter und sehr leicht verbrennlich; die stark geglühten hingegen leiten die Elektricität, werden in Berührung mit Zink negativ elektrisch, sind bessere Leiter für die Wärme, und im Verhältniss ihrer Wärmeleitungsfähigkeit schwerer verbrennlich. Je dichter die Holzart ist, welche zur Darstellung der Kohle benutzt wurde, desto schwerer sind dieselben.

Coaks wird die Kohle genannt, welche nach der trockenen Destillation der Steinkohlen zurückbleibt. Ihr Aussehen ist, wie bereits angegeben wurde, nach der Zusammensetzung der Steinkohle, mehr blasig oder dicht. 100 Mass Backkohle geben ungefähr 112 Mass Coaks. Die Verkohlung der Steinkohlen wird entweder in Destillationsgefässen oder in Meilern vorgenommen. Sollen die Gase zur Beleuchtung benutzt werden, so muss die Zersetzung in verschlossenen Räumen vorgenommen

werden. Die Kohlenausbeute aus den Steinkohlen ist natürlich, da sie viel mehr Kohlenstoff enthalten als das Holz, grösser als bei letzterm. Die Quantität beträgt, je nach der Zusammensetzung der Steinkohlen und nach dem Gange der Operation 50—70 %.

Kienruss. Der Kienruss wird auf ähnliche Weise, wie die Holzkohle bei der Meilerverkohlung, durch eine unvollständige Verbrennung harzreicher Substanzen gewonnen. Werden Harze, Theer oder überhaupt sehr Kohlen- und Wasserstoff-reiche Verbindungen bei vermindertem Luftzuge erhitzt, so verbrennt hauptsächlich nur der Wasserstoff, und der Kohlenstoff scheidet sich in Gestalt eines sehr zarten, schwarzen Pulvers ab, welches Kienruss, Lampenruss etc. genannt wird. Der chinesische Tusch wird durch unvollständiges Verbrennen von Sesamöl gewonnen.

Die gleiche Ausscheidung von Kohle erfolgt auch, wenn sehr Kohlenreiche Verbindungen, z. B. ölbildendes Gas, durch Chlor zersetzt werden. Wird in einer grossen Flasche 1 Mass ölbildendes Gas mit 2 Mass Chlorgas gemengt, und das Gemenge schnell entzündet, so scheidet sich Kohle aus, welche sich ganz wie Kienruss verhält. Der Kienruss enthält jedoch, ausser Kohle, noch brenzliche Produkte und unorganische Stoffe, wie aus folgender Analyse von *Braconnot* hervorgeht.

100 Theile enthalten:

Kohle	79,1.
In Alkohol lösliches Brandharz	5,3.
„ „ unlösliches „	1,7.
Schwefelsaures Ammoniak	3,3.
Gips	0,8.
Schwefelsaures Kali	0,4.
Phosphorsauren Kalk	0,3.
Humin	0,5.
Wasser	8,0.
Sand (zufällig)	0,6.

Ferner Spuren von Chlorkalium, und nach *Reichenbach* Naphtalin.

§. 168. Werden die indifferenten organischen Verbindungen, innig mit gebranntem Kalk gemengt, der trockenen Destillation unterworfen, so sind die Zersetzungserscheinungen einfacher, als bei der Erhitzung für sich. Durch die Anwesenheit des Kalkes wird besonders die Bildung der Kohlensäure veranlasst, während die noch vorhandenen Elemente sich zu flüchtigen Verbindungen vereinigen. So zerfällt z. B. die Stärke innig mit Kalk gemengt in Aceton, Kohlensäure und Wasser.

1 At. Stärke $C_{12}H_{10}O_{10}$ =	3 At. Aceton	C_9 H_9	O_3
	3 „ Kohlensäure	C_3	O_6
	1 „ Wasser	H	O
		C_{12} H_{10}	O_{10}.

Ausserdem entsteht noch Metaceton wahrscheinlich durch weitere Zersetzung des Acetons.

2 At.	Aceton	=	$C_6\ H_6\ O_2$
— 1	„ Wasser	=	$H\ O$
= 1	„ Metaceton	=	$C_6\ H_5\ O.$

Zucker, Gummi etc. verhalten sich ganz wie Stärke. Wahrscheinlich bildet sich durch die prädisponirende Verwandtschaft des Kalks zuerst essigsaurer Kalk, welcher durch weitere Zersetzung in Aceton und Kohlensäure zerlegt wird.

§. 169. *Zersetzungen der Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.* Sämmtliche Stickstoff-haltige Verbindungen erster und höherer Ordnung geben bei der trockenen Destillation, wenn sie noch Wasserstoff enthalten, Ammoniak, wodurch sie leicht von den Stickstoff-freien zu unterscheiden sind. Der Harnstoff liefert beim Erhitzen zuerst flüchtiges Ammoniak und nicht flüchtige Cyanursäure, welche bei stärkerer Einwirkung der Wärme sich in flüchtiges Hydrat der Cyansäure umsetzt.

1 At. Harnstoff $N_2\ C_2\ H_4\ O_2$ = { 1 At. Ammoniak = $N\ H_3$; 1 „ Cyanursäure $N\ C_2\ H_4\ O_2$ = { 1 At. Cyansäure = $N\ C_2\ O$; 1 „ Wasser = $H\ O$ } }

$= N_2\ C_2\ H_4\ O_2.$

Ebenso zerfällt das Oximid zuerst in Kohlenoxyd und Harnstoff, und diese dann in Cyanursäure und Cyansäurehydrat.

2 At.	Oximid	=	$N_2\ C_4\ H_4\ O_4$	=	$2\ (N\ H_2,\ \ C_2\ O_2)$
— 2	„ Kohlenoxyd	=	$C_2\ \ O_2$		
= 1	„ Harnstoff	=	$N_2\ C_2\ H_4\ O_2$	=	$2\ N\ H_2 + C_2\ O_2.$

Bei der Zersetzung der indifferenten Stickstoff-haltigen Verbindungen höherer Ordnung, wie des Albumins, Fibrins etc., finden im Wesentlichen dieselben Erscheinungen statt, wie bei der trockenen Destillation der Stickstoff-freien. Wird dieselbe für sich, ohne Mitwirkung fremder Stoffe vorgenommen, so entwickelt sich jedesmal gleich im Anfange der Operation eine bedeutende Menge kohlensaures Ammoniak; ausserdem werden noch einige gepaarte flüchtige organische Basen gebildet. Als Rückstand bleibt, da diese Verbindungen sämmtlich in der Hitze schmelzen, eine nicht unbedeutende Quantität einer sehr porösen Stickstoff-haltigen Kohle zurück.

Werden die genannten Verbindungen mit starken Salzbasen, wie Kali, gemengt einer trockenen Destillation unterworfen, und die Erhitzung namentlich gegen Ende der Operation bis zum starken Glühen gesteigert, so bildet sich stets Cyan, welches

mit dem Radical der durch einen Theil Kohle reducirten Basis sich vereinigt. Wie also bei den Stickstoff-freien Verbindungen die Basis besonders die Bildung der Kohlensäure veranlasst, so bedingt das basische Metall bei den Stickstoff-haltigen die Bildung des Cyans.

Dass beim Glühen der Stickstoff-haltigen organischen Stoffe mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronhydrat sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak entweicht, ist schon §. 110 mitgetheilt worden.

§. 170. *Zersetzungen der organischen Schwefelverbindungen.*

Die Produkte, welche durch Zersetzung der Verbindungen, welche aus organischen Radicalen und Schwefel bestehen, mittelst Erhitzung gebildet werden können, lassen sich im Allgemeinen voraus bestimmen. In chemischer Beziehung kommt der Schwefel mit dem Sauerstoff überein, beide verbinden sich direkt mit der Kohle, und wenn auch Schwefel und Wasserstoff sich im isolirten Zustande nicht mit einander verbinden, so vereinigen sie sich doch leicht, wenn sie im Momente, als sie aus Verbindungen ausgeschieden werden, mit einander in Berührung kommen. Statt Kohlensäure, Wasser und neuen Sauerstoffverbindungen bei den organischen Oxyden, werden bei den entsprechenden Sulfoverbindungen Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff), Schwefelwasserstoff und neue Schwefel-haltige Körper gebildet werden; die Produkte werden jedoch verschieden sein, je nachdem die organische Schwefelverbindung einer langsam gesteigerten oder schnell einer hohen Temperatur unterworfen wird. Enthält das mit dem Schwefel verbundene Radical noch Stickstoff, so bildet sich noch Ammoniak oder auch Schwefelammonium.

Nach *Völckel* zerfällt die Schwefelsäure zwischen 140^0 und 150^0 in Sulfokohlensäure, Schwefelmelēn und Schwefelxanthēn.

4 At.	Schwefelblausäure	$= N_4\ C_8\ H_4\ S_8$	$= 4\ (N\ C_2,\ S)\ H\ S.$
— 1 ,,	Sulfokohlensäure	$= C\ S_2$	
= 1 ,,	Schwefelmelēn	$= N_4\ C_7\ H_4\ S_6$	$= N_4\ C_8\ H_3\ S_5,\ H\ S.$

und

1 ,,	Schwefelmelēn	$= N_4\ C_7\ H_4\ S_6$	
— 1 ,,	Sulfokohlensäure	$= C\ S_2$	
= 1 ,,	Schwefelxanthēn	$= N_4\ C_6\ H_4\ S_4$	$= 2\ (N_2\ C_3\ H\ S),\ H\ S.$

Die Ueberschwefelblausäure zerfällt bei 160^0 in Sulfokohlensäure, Schwefelblausäure und Blausäure einerseits, zugleich aber auch in Schwefelphaiēn, Sulfokohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel.

6 At. Ueberschwefelblausäure $N_6 C_{12} H_6 S_{18}$	=	4 At.	Schwefelphaiën	$N_6 C_8 H_6 S_4$
		4 ,,	Sulfokohlensäure	$C_4 S_8$
		1 ,,	Schwefelwasserstoff	$H S$
		5 ,,	Schwefel	S_5
				$N_6 C_{12} H_6 S_{18}$.

In dem Verhältniss, als die Temperatur gesteigert wird, bilden sich stets neue Produkte.

§. 171. *Zersetzungen der organischen Chlorverbindungen.*

Enthält das organische mit dem Chlor verbundene Radical Wasserstoff, so kommt bei der Zersetzung der Chlorverbindung durch die Wärme, zunächst die grosse Affinität des Chlors zum Wasserstoff in Betracht. Unter den Zersetzungsprodukten erscheint daher stets Chlorwasserstoffsäure; zugleich wird ein neues Radical gebildet, welches, wenn die Hitze nicht zu hoch ist, in der Regel mit einem Theil Chlor verbunden bleibt. Enthält das Radical nur wenige Atome Wasserstoff, und sind mit demselben mehrere Chloratome vereinigt, so bilden sich in hoher Temperatur, indem sämmtliche Wasserstoffatome als Chlorwasserstoff entweichen, noch Verbindungen von zusammengesetzten Kohlenstoffatomen mit Chlor. Z. B.

1 At.	dreifach Chlorformyl	=	$C_2 H Chl_3$
— 1 ,,	Chlorwasserstoff	=	$H Chl$
= 1 ,,	zweifach Chloroxatyl	=	$C_2 Chl_2$.

Das Chlorbenzin zerfällt in der Hitze in Chlorbenzid und Chlorwasserstoffsäure, und das Chlorelayl in Chloracetyl und Chlorwasserstoffsäure.

2 At.	Chlorbenzin	=	$C_4 H_2 Chl_2$	2 At.	Chlorelayl	=	$C_4 H_4 Chl_2$
— 1 ,,	Chlorwasserstoff	=	$H Chl$	— 1 ,,	Chlorwasserstoff	=	$H Chl$
= 1 ,,	Chlorbenzid	=	$C_4 H Chl$	= 1 ,,	Chloracetyl	=	$C_4 H Chl$.

Je höher die Temperatur ist, welche auf die Chlorverbindung einwirkt, desto vollständiger geht das Chlor mit dem Wasserstoff in Verbindung. So zerfällt das Chloräthyl, durch eine glühende Röhre geleitet, in Elayl und Chlorwasserstoffsäure.

1 At.	Chloräthyl	=	$C_4 H_5 Chl$
— 1 ,,	Chlorwasserstoff	=	$H Chl$
= 2 ,,	Elayl	=	$C_4 H_4$.

Beim Erhitzen der Chlorverbindungen mit Basen entsteht Chlormetall und Wasser. Aehnlich den Chlorverbindungen verhalten sich auch die organischen Brom- und Jodverbindungen.

§. 172. *Zersetzung der organischen Verbindungen durch die Wärme unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs. Verbrennung.*

Würden in einer organischen Sauerstoffverbindung die mit

dem Radicale verbundenen Sauerstoffatome hinreichen, um mit dessen einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatomen Kohlensäure und Wasser zu bilden, und würde die Verbindung an allen Punkten momentan einer starken Glühhitze ausgesetzt, so würden die Produkte der Zersetzung nur Kohlensäure und Wasser sein. Sämmtliche organische Oxyde enthalten aber weniger Sauerstoff, als zur vollständigen Oxydation des Radicals nöthig ist, und werden sie daher bei Zutritt der Luft erhitzt, so nehmen sie aus derselben noch so viel Sauerstoff auf, als zur Oxydation oder zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Je weniger einzelne Atome das organische Radical bilden, und je mehr Sauerstoffatome mit demselben verbunden sind, desto weniger Sauerstoff wird aus der Luft aufgenommen werden, und desto schneller wird die Verbrennung erfolgen. So verbrennt die Kleesäure sogleich zu Kohlensäure und die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser, weil die erstere nur 1 und die letztere 2 At. Sauerstoff zur vollständigen Oxydation bedürfen. Das gleiche gilt für Holzgeist etc.

1 At.	Kleesäure	$C_2\ O_3 + O$	$= 2\ CO_2$
1 „	Ameisensäure	$C_2H\ O_3 + O_2$	$= 2\ CO_2 + HO$
1 „	Holzgeist	$C_2H_3O + O_6$	$= 2\ CO_2 + 3\ HO.$

u. s. w.

Je zusammengesetzter aber das organische Radical ist, je weniger Atome Sauerstoff mit demselben verbunden sind, desto weniger kann eine gleichzeitige Verbrennung sämmtlicher Kohlen- und Wasserstoffatome des Radicals erfolgen; es gehen daher in den meisten Fällen der Verbrennung, deren Endresultat stets die Bildung von Kohlensäure und Wasser ist, die Erscheinungen der trockenen Destillation voran. Beim Verbrennen solcher Verbindungen kommt zunächst nur die Oberfläche der Substanz mit dem Sauerstoff in Berührung; die noch übrigen Theile derselben finden in demselben Momente keinen mehr vor, sie werden aber durch die Hitze des brennenden Theils, wie in einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen, und indem nun die Destillationsprodukte aus dem Innern der Masse hervorbrechen, und gleichsam im glühenden Zustande mit der Luft in Berührung, entzünden sie sich, und bilden die Flamme. Durch die Verbrennung dieser flüchtigen Produkte wird der Sauerstoff der Luft absorbirt, und zugleich der Zutritt desselben zur ausgeschiedenen Kohle verhindert; diese verbrennt daher erst später bei fortdauerndem Luftzutritt, wenn sich keine flüchtigen Produkte mehr entwickeln.

Rauch und *Russ*. Finden die Destillationsprodukte genug Sauerstoff vor, was bei einem starken Luftzug der Fall ist, so werden sie vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen; bei den meisten Feuereinrichtungen ist aber der Luftwechsel nicht schnell genug, und es tritt daher ein Theil derselben, umgeben von Stickstoff-, Kohlensäure- und Wassergas aus der Flamme heraus; sie verdichten sich in der kalten Luft, bilden den Rauch, welcher sich in den Kanälen und im Schornstein, durch welche der Zug geht, zu Russ condensirt. In demselben finden sich daher die Produkte wenigstens zum Theil vor, welche bei der trockenen Destillation gebildet werden. Der Russ ist daher ein Gemenge von Brandharzen und Brandölen vermischt mit Kohle, welche sich bei der unvollständigen Verbrennung derselben ausscheidet, und Aschentheilen, welche durch den Luftzug fortgerissen, und deren Basen zum Theil durch die gebildete Essigsäure gesättigt werden. Der Kohlenstoffgehalt des Russes ist je nach der Substanz, welche verbrannt wurde, sehr verschieden; der Russ von sehr Kohlenstoff-reichen Verbindungen nähert sich dem Kienruss. Sauerstoff-reiche Stoffe, wie Holz, geben einen an Kohle armen Russ, wie aus folgender Analyse von *Braconnot* hervorgeht. Nach derselben besteht der Holzruss aus:

Humin	30,20	Theilen.
Stickstoffhaltige extract. Materie	20,00	„
Asbolin (?(	0,50	„
Kohlensaurem Kalk	14,66	„
Essigsaurem Kalk	5,65	„
Schwefelsaurem Kalk	5,00	„
Phosphorsaurem Kalk	1,50	„
Essigsaurem Kali	4,10	„
Chlorkalium	0,36	„
Essigsaurem Ammoniak	0,20	„
Essigsaurer Talkerde	0,53	„
Kieselerde	0,95	„
Kohle	3,85	„
Wasser	12,50	„

§. 173. *Wärmeentwicklung bei der Verbrennung der organischen Verbindungen.*

Aus den übereinstimmenden Untersuchungen von *Lavoisier*, *Despretz* und *Rumford* hat sich ergeben, dass bei der Verbindung von 1 Gewichtstheil Sauerstoff mit Kohle zu Kohlensäure genau so viel Wärme entwickelt wird, als bei der Verbindung derselben Menge Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser. 1 Gewichtstheil Wasserstoff nimmt aber bei seiner Verbrennung genau so viel Sauerstoff auf, als 2,666 Gewichtstheile Kohle; es ist daher der Wärmeeffekt von 1 Theil Wasserstoff dem von 2,666 Theilen Kohlenstoff proportional. Nach den Versuchen von *Despretz* vermag die Wärme, welche bei der Verbindung von

1 Pfd. Sauerstoff mit Kohlen- oder Wasserstoff entwickelt wird, 29,55 Pfd. Wasser von 0 bis 100° zu erwärmen, oder:

1 Pfd. Wasserstoffgas erwärmt 236,4 Pfd. Wasser von 0—100°, und
1 „ Kohle „ 78,15 „ „ „ 0—100°.

Es kann daher aus der Elementarzusammensetzung einer organischen Verbindung der Wärmeeffekt bei vollständiger Verbrennung berechnet werden. Bestehen die Verbindungen nur aus *Kohlen-* und *Wasserstoff*, so ergibt sich die relative Wärmeentwicklung aus der Quantität des Sauerstoffs, die eine bestimmte Menge derselben zur vollständigen Verbrennung bedürfen. Nun verbindet sich 1 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff und 1 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff; demnach wird ein Körper A., welcher aus C_6 H_9 besteht, 21 At. Sauerstoff absorbiren, während ein Körper B, dessen Zusammensetzung der Formel C_9 H_6 entspricht, zur Verbrennung 24 At. Sauerstoff erfordert.

Nun ist das Atomgewicht des Körpers

$$A = (C_6 = 6 . 6 = 36 + H_9 = 9 . 1 = 9) = 45, \text{ und}$$
$$B = (C_9 = 9 . 6 = 54 + H_6 = 6 . 1 = 6) = 60.$$

Ferner sind

21 At. Sauerstoff, welche der Körper A bedarf = 21 . 8 = 168, und
24 „ „ „ „ „ B „ = 24 . 8 = 192.

Es bedürfen daher 45 Pfd. des Körpers A 168 Pfd. Sauerstoff und 60 Pfd. des Körpers B 192 Pfd. Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung.

1 Pfd. Sauerstoff vermag aber 29,55 Pfd. Wasser von 0 auf 100° zu erwärmen; es erwärmen daher

168 Pfd. Sauerstoff 168 . 29 . 55 = 4964,40 Pfd. Wasser von 0—100°, und
192 „ „ 192 . 29 . 55 = 5673,60 „ „ „ 0—100°.

Nun ist

45 : 4964,40 = 1 : 110,31
und 60 : 5673,60 = 1 : 94,56.

1 Pfd. der Substanz A erwärmt daher bei seiner vollständigen Verbrennung 110,31 Pfd. Wasser und 1 Pfd. der Substanz B 94,56 Pfd. Wasser von 0 auf 100°.

§. 174. Enthalten die organischen Verbindungen schon chemisch gebundenen *Sauerstoff*, so nimmt derselbe bei der Verbrennung ebenfalls an der Bildung der Kohlensäure und des Wassers Theil, und es wird daher bei der vollständigen Oxydation des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanz genau um so viel weniger Sauerstoff von Aussen aufgenommen, als schon Sauerstoff in derselben vorhanden ist. Da aber die organischen Stoffe nicht schon gebildete Kohlensäure und Wasser

enthalten, sondern aus organischen, aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzten Radicalen + Sauerstoff bestehen; da ferner die ursprüngliche Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatomen des Radicals grösser ist, als zu dem Radicale selbst, so kann mit Gewissheit angenommen werden, dass der in der Verbindung vorkommende Sauerstoff, indem er sich mit einer entsprechenden Menge Kohlen- und Wasserstoff des Radicals verbindet, eine nicht unbedeutende Wärmeentwickelung veranlassen muss. Wie hoch jedoch dieselbe in Anschlag zu bringen ist, ist nicht bekannt, ja es scheint sogar, nach den vorliegenden Erfahrungen die Wärmeentwicklung, welche bei der Verbrennung der aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen statt findet, allein nur dem von Aussen aufgenommenen Sauerstoff zu entsprechen. Wird daher angenommen, dass der in der Substanz enthaltene Sauerstoff an der Wärmeentwicklung keinen Antheil hat, so ergibt sich der Wärmeeffekt, wenn die ganze Quantität von Sauerstoff, welcher zur Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanz nöthig ist, ermittelt, und von derselben der Sauerstoffgehalt der Verbindung abgezogen wird *).

Ist z. B. die Zusammensetzung des Körpers A = $C_{12} H_{12} O_{18}$ und die des Körpers B = $C_{12} H_{16} O_8$, so ist das Atomgewicht von

A = (C_{12} = 12 . 6 + H_{12} = 12 . 1 + O_{18} = 18 . 8) = 228, und
B = (C_{12} = 12 . 6 + H_{16} = 16 . 1 + O_8 = 8 . 8) = 152.

Nun bedürfen
$C_{12} H_{12}$ des Körpers A zur Verbrennung 36 At. Sauerstoff, und
$C_{12} H_{16}$ „ „ B „ „ 40 „ „

Von Aussen aufgenommen wird
von A 36 — 18 = 18 At. oder 18 . 8 = 144 Theile Sauerstoff, und
„ B 40 — 8 = 32 „ „ 32 . 8 = 256 „ „

Nun erwärmen
144 Pfd. Sauerstoff 144 . 29,55 = 4255,20 Pfd. Wasser von 0—100°, und
256 „ „ 256 . 29,55 = 7564,80 „ „ „ 0—100°.

1 Pfd. der Substanz A erwärmt demnach 18,64 Pfd. Wasser und 1 Pfd. der Substanz B 49,80 Pfd. Wasser von 0—100°; denn

228 : 4255,20 = 1 : 18,64, und
152 : 7564,80 = 1 : 49,80.

---

*) Um die Quantität von Sauerstoff zu bestimmen, welche ein Körper zur vollständigen Verbrennung bedarf, erhitzt *Berthier* eine gewogene Quantität mit einem grossen Ueberschuss von Bleioxyd so lange, bis er vollständig oxydirt

Die vollständig reine Holzfaser entspricht im ausgetrockneten Zustande der Formel $C_{12} H_8 O_8$. Das Atomgewicht derselben ist daher

$$(C_{12} = 12 . 6 + H_8 = 8 . 1 + O_8 = 8 . 8) = 144.$$

Sauerstoffabsorption bei der Verbrennung ist: 32 — 8 = 24 oder 24 . 8 = 192 Theile.

Wärmeeffekt = 192 . 29,55 = 5775,60 Pfd. Wasser.

„ von 1 Pfd Holzfaser $= \frac{5775,60}{144} = 40,08$ Pfd. Wasser.

1 Pfd. trockene Holzfaser wird daher 40,08 Wasser von 0 bis 100° zu erwärmen im Stande sein. Da jedoch das Holz ausser reiner Holzfaser noch andere organische Stoffe enthält, welche bei verschiedenen Holzarten verschieden sind, so versteht es sich von selbst, dass nach der Zusammensetzung derselben und nach ihrem Wassergehalt der Wärmeeffekt verschiedener Holzarten nicht gleich sein kann. Während in der reinen Holzfaser der Sauerstoff sich zum Wasserstoff wie im Wasser verhält, haben die rohen Hölzer nach den Untersuchungen von *Schödler* und *Petersen* einen kleinen Ueberschuss an Wasserstoff.

Folgende Tabelle ist den Versuchen von *Rumford* entnommen:

1 Pfd. Holz. Namen des Holzes.	Erwärmt Pfd. Wasser von 0—100°.	1 Pfd. Holz. Namen des Holzes.	Erwärmt Pfd. Wasser auf 100°.
Trockenes Lindenholz	34,707	Stark gedörrte Eberesche	36,130
Stark gedörrtes Lindenholz	40,131	Stark gedörrte Vogelkirsche	33,339
Trockenes Buchenholz	33,798	Trockene Vogelkirsche	36,904
Gedörrtes „	36,476	Trockenes Fichtenholz	30,322
Trockenes Eichenholz	29,210	Gedörrtes „	37,379
„ Eschenholz	30,666	Trockenes Pappelholz	34,601
Gedörrtes „	35,449	Gedörrtes „	37,161
Auf dem Ofen getrocknetes Ahornholz	36,117	Lufttrockenes Hainbuchenholz	31,704

ist. Da 1 At. Blei mit 1 At. Sauerstoff im Oxyd verbunden ist, so lässt sich aus der erhaltenen Menge metallischem Blei leicht die Sauerstoffmenge berechnen, welche sich mit dem organischen Körper verbunden hat. Ganz genau sollen jedoch die Resultate nicht sein.

Folgende Resultate hat *Winkler* erhalten:

Namen der Holzarten mit 9 % Wassergehalt. 1 Pfd. derselben.	Gibt reducirtes Blei in Pfd.	Erwärmt Pfd. Wasser von 0-100°	Namen der Holzarten mit 9 % Wassergehalt. 1 Pfd. derselben.	Gibt reducirtes Blei in Pfd.	Erwärmt Pfd. Wasser von 0-100°
Eichenholz	14,03	31,82	Weidenholz	13,10	29,67
Eschenholz	14,96	33,89	Tannenholz	13,86	31,39
Ahornholz	14,16	32,07	Fichtenholz	13,88	31,44
Buchenholz	14,00	31,71	Kiefernholz	13,27	30,06
Birkenholz	14,08	31,90	Hainbuchenholz } *Berthier*	12,5	28,30
Ulmenholz	14,50	32,84	Erlenholz } *Berthier*	13,7	31,20
Pappelholz	13,04	29,54			
Lindenholz	14,48	32,80			

Der Wärmeeffekt der Steinkohlen ist nach *Berthier* folgender:

Art und Vorkommen der Steinkohlen. 1 Pfd. derselben.	Gibt reducirtes Blei in Pfd.	Erwärmt Pfd. Wasser von 0-100°	Art und Vorkommen der Steinkohle. 1 Pfd. derselben.	Gibt reducirtes Blei in Pfd.	Erwärmt Pfd. Wasser von 0-100°
1) *Backkohle.*			2) *Sinterkohlen.*		
Walliser Kohle	31,8	72,0	Kohle von Derbyshire	27,2	61,6
Eschweiler „	31,0	70,2	Cannelkohle von Glasgow	24,9	56,4
Newkastler „	30,9	70,0			
Vigan-Cannelkohle	28,3	64,1	Cannelkohle von Lancashire	23,5	55,2
Mons, Grand-Gaillet	28,1	63,6			
Beauchamp, Haute Saône	27,3	61,8	Schlesische Kohle	21,2	48,0
			Salin	21,0	47,5
St. Pierre la Cour, bei Mayenne	27,0	61,1	3) *Sandkohlen.*		
Treuil bei St. Etienne	25,4	57,5	Durham	31,6	71,0
			Zinsweyer bei Offenburg	22,2	50,3

Nach den Versuchen von *Berthier*, *Kühnert*, *Regnault* etc., erwärmen die Braunkohlen 40—56 Pfd. Wasser; der Torf 18—62 Pfd. Wasser von 0—100°. Der Effekt der Coaks richtet sich nach dem Aschengehalte etc.

Es versteht sich von selbst, dass bei den gewöhnlichen Feuereinrichtungen der ganze Wärmeeffekt nicht erzielt werden kann, weil viele Theile unverbrennt entweichen, und der Wassergehalt des Holzes Wärme bindet.

§. 175. *Lichtentwicklung bei der Verbrennung der organischen Verbindungen.*

Alle Körper, welche entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur gasförmig sind, oder gasförmige Verbrennungsprodukte liefern, verbrennen mit Flamme. Da nun sämmtliche organische Körper, auch wenn sie nicht flüchtig sind, durch Erhitzen in brennbare flüchtige Stoffe zerfallen, welche beim Verbrennen wieder flüchtige Produkte geben, so folgt von selbst, dass sämmtliche organische Verbindungen, mögen dieselben flüchtig oder nicht flüchtig sein, mit Flamme verbrennen. Die Flamme ist ein glühendes Gas; die Temperatur, die nöthig ist, um einen gasförmigen Körper bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, beträgt mindestens 1000°; ja selbst bei 2000° sind sie noch nicht stark leuchtend; feste Körper werden dagegen schon bei 600° stark rothglühend, und bei 1000° sind sie vollständig weisglühend. Wird daher in eine schwach leuchtende Flamme ein fester Körper gebracht, so wird er weissglühend, und verbreitet dann ein intensives Licht; die Flamme, in der kein fester Körper vorkommt, ist desshalb nie starkleuchtend.

Die Flamme des *Wasserstoffgases*, des *Grubengases*, überhaupt aller *Wasserstoff-reicher Verbindungen* besteht aus einem innern dunkeln Kegel, der mit einem sehr schwach leuchtenden Saume umgeben ist. Der dunkle Kegel ist das unverbrannte Gas, welches am äussersten Rande sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet; der glühende Saum ist daher glühendes Wassergas, oder ein Gemenge von glühendem Wassergas und Kohlensäuregas. Wird die Flamme durch ein enges Drahtgeflecht vertheilt, so kann der dünne leuchtende Saum, der jedoch eine vollständige Hülle bildet, und den Luftzutritt in das Innere vollständig verhindert, am besten beobachtet werden. Ein dünner Eisendraht quer in die Flamme gehalten, wird an den äussersten Rändern derselben augenblicklich glühend, während er im Innern noch dunkel ist. Der Sauerstoff, welcher mit den genannten Verbindungen in Berührung kommt, reicht hin, um gleichzeitig den Wasserstoff und den Kohlenstoff zu verbrennen.

Verbrennen sehr *Kohlenstoff-reiche Verbindungen*, wie *ölbildendes Gas*, oder solche, welche bei der trockenen Destillation Kohlenstoff-reiche Wasserstoffverbindungen geben, wie die *Fette*, die *ätherischen Oele*, *Harze* etc., so findet zunächst dem glühenden Saume, wo die Temperatur am höchsten ist, eine Zersetzung statt; sie zerfallen nämlich in Grubengas oder Wasserstoffgas und in Kohle; die Gase verbrennen zuerst, und durch die Hitze, welche entsteht, wird die Kohle, da sie im Momente

der Ausscheidung keinen Sauerstoff vorfindet, weissglühend, und bedingt dadurch die Helligkeit der Flamme. Die stark leuchtenden Flammen bestehen daher aus 3 Theilen: 1) aus einem innern dunkeln Kegel, welcher 2) von einem stark leuchtenden Saume umgeben ist, und 3) aus einer dünnen, schwach leuchtenden Hülle, welche das Ganze umschliesst. In den Flammen der genannten Stoffe findet demnach eine trockene Destillation statt. Die äussere glühende Hülle vertritt die Wandungen der Destillationsgefässe, und durch die Hitze werden die innern Theile zersetzt; die Zersetzung ist, wie sich von selbst versteht, zunächst dem glühenden Saume am stärksten, und die Stoffe zerfallen daher auf ähnliche Weise, als wenn sie durch eine weissglühende Röhre geleitet werden, in Wasserstoffgas oder Grubengas und in Kohle, welche erst verbrennt, wenn sie in der Spitze der Flamme mit hinreichendem Sauerstoff in Berührung kommt. Wird daher zu Körpern, welche mit schwach leuchtender Flamme verbrennen, z. B. zu Holzgeist oder Weingeist, ein wenig Terpentinöl oder eine andere Kohlenstoff-reiche Verbindung gesetzt, so verbrennen sie mit einer, um so stärker leuchtenden Flamme, als der Verbrennungsprozess schneller von statten geht. Die Form der Flamme hängt zum Theil von dem Grade der Flüchtigkeit der organischen Substanz ab, sie wird aber vorzüglich durch den Luftzug bedingt, welche durch das Aufsteigen der erhitzten Gasarten entsteht. Kalte Körper, z. B. ein Eisenblech, beschlagen sich, in die Flamme gehalten, mit Kohle (Lampenruss). Wird die Flamme rasch ausgeblasen, so steigen die Destillationsprodukte in die Höhe, verbreiten einen unangenehmen Geruch, und können durch einen brennenden Körper wieder entzündet werden.

Bei der Gasbeleuchtung werden, wie bereits angegeben (§. 165), entweder Steinkohlen, welche zu den Backkohlen gehören, oder Oele, Harze etc. in grossen eisernen Retorten der trockenen Destillation unterworfen.. Die Gase werden nach vorheriger Reinigung (Entfernen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Kalkmilch) in grossen Gasometern aufgefangen, und von da aus durch Röhren an den Ort geführt, wo die Beleuchtung statt finden soll. An der Schönheit der Flamme hat besonders das ölbildende Gas, dann aber das Brandöl, welches zum Theil in Gas aufgelöst bleibt, Theil.

II.

Zersetzungen der organischen Verbindungen unter Mitwirkung lebender Wesen. Gährung; Fäulniss.

§. 176. Jede Zersetzung einer organischen Verbindung, bei welcher Kohlensäure, Wasser etc. gebildet werden, erfolgt, indem die ursprünglichen Affinitäten der Elemente, aus denen dieselben bestehen, hervortreten, und die chemischen Eigenschaften des Radicals vernichten. Wird mit einer in Zersetzung begriffenen organischen Verbindung eine andere, deren Bestandtheile ebenfalls nicht den ursprünglichen Verwandschaftsverhältnissen gemäss unter einander verbunden sind, in unmittelbare Berührung gebracht, so trägt sich der gesteigerte polare Zustand, in dem sich die Atome der erstern befinden, auch auf die Elemente der letztern über, und bedingt dadurch öfters die Zersetzung derselben. *Ein in Zersetzung begriffener organischer Körper kann daher bei unmittelbarer Berührung durch Steigerung der ursprünglichen Affinitäten die Zersetzung einer andern Verbindung veranlassen, und die gleichzeitige Zerlegung wird so lange statt finden, so lange der wechselseitige Einfluss keine Aenderung erleidet.*

Erfolgt die gleichzeitige Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, und werden die ursprünglichen Affinitäten durch den Lebensakt niederer Pflanzen und Thiere, durch Pilzen und Infusorien hervorgerufen, so wird sie

Gährung, wenn *Pflanzen*, und
Fäulniss, wenn *Thiere* dieselbe bedingen,

genannt. Das *lebende Wesen* ist der *Gährungsstoff*, das *Ferment* oder die *Hefe*. Dasselbe ist stets Stickstoff-haltig.

§. 177. Die *Produkte*, welche durch Gährung oder Fäulniss gebildet werden, sind abhängig:

1) *von der Zusammensetzung der organischen Radicale, und von der Ordnung, zu welcher die Verbindungen derselben gehören,*
2) *von der Temperatur und der gleichzeitigen Mitwirkung chemisch prädisponirend wirkender Stoffe*, und wahrscheinlich
3) *von der Verschiedenheit der Pflanzen und Thiere, durch welche das Umsetzungsbestreben der Elemente hervorgerufen wird*, oder mit andern Worten *von der Verschiedenheit des Ferments.*

Wie bei der Zersetzung durch die Wärme zerfallen die organischen Stoffe bei der Gährung und Fäulniss einerseits in un-

organische (Kohlensäure, Wasser etc.), und andrerseits in niedrigere organische Verbindungen. Daher sind alle aus Kohle und Wasserstoff bestehenden Körper der Zersetzung durch Gährung nicht unterworfen. Der Grad der Zersetzbarkeit der organischen Oxyde hängt von ihrer Löslichkeit in Wasser ab, ohne Zweifel, weil die Bestandtheile desselben häufig an der Bildung der Produkte Theil nehmen. Die im Wasser unlöslichen, wie die flüchtigen Oele, die Harze, die fetten Säuren etc., ferner die schwer löslichen, wie Baldriansäure, Benzoesäure, Fettsäure, überhaupt die Sauerstoff-ärmern Verbindungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Je mehr aber im organischen Radicale die einzelnen Kohlenstoffatome über die Wasserstoffatome prädominiren, je mehr Sauerstoffatome mit demselben verbunden, und je leichter die Verbindungen in Wasser löslich sind, desto mehr sind dieselben der Zersetzung durch Gährung unterworfen. Es sind daher besonders die Verbindungen höherer Ordnung, namentlich Stärke, Gummi, Rohr- und Traubenzucker, die Proteinverbindungen, deren nähere Bestandtheile nur durch schwache Affinität mit einander verbunden sind, welche genannt zu werden verdienen, und die Neigung zur Zersetzbarkeit vermehrt sich mit der Zahl der Elemente und der einfachen Atome, welche die Verbindung constituiren.

Die Temperatur und die gleichzeitige Mitwirkung chemischer Stoffe, wie starke Basen, Sauerstoff etc., haben auf die Bildung der Gährungs- und Fäulnissprodukte einen wesentlichen Einfluss. So zerfällt der Zucker bei einer Temperatur von 12—25° in Kohlensäure und Weingeist, bei 40° in Wasser und Milchsäure und bei Anwesenheit von Kalk in Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Buttersäure. So oxydirt sich der Weingeist bei Zutritt von Sauerstoff zu Essigsäure. Die Stickstoff-haltigen Verbindungen zerfallen für sich in Ammoniak, Humus etc., und unter Mitwirkung von Basen und Sauerstoff oxydirt sich der Stickstoff zu Salpetersäure.

Dass verschiedene lebende Wesen verschiedene chemische Prozesse in organischen Verbindungen hervorzurufen vermögen, ist sehr wahrscheinlich. So fand *Mitscherlich*, dass bei der Bildung der Essigsäure aus Weingeist unter Mitwirkung von Hefe, mit dem Beginn der Essigsäurebildung, ein Pilz von anderer Form erscheint (man vergl. jedoch §. 195). Dafür sprechen auch die Beobachtungen von *Boutron* und *Fremy*, welche unten bei der Milchsäuregährung mitgetheilt sind.

§. 178. *Gährung*. Je nach den Produkten, welche durch Gährung gebildet werden, unterscheidet man: *Weingeist-*, *Milch-*

säure-, *Buttersäure-*, *Gallussäure-*, *Bittermandelöl-*, *Saligenin-*, *Senföl-*, *Essigsäuregährung* etc.

Weingährung. Dieselbe ist in ihrem Verlaufe am genauesten bekannt. Sie besteht im Zerfallen von Trauben- und Fruchtzucker in Kohlensäure und Weingeist. Zur Bildung dieser Verbindungen reichen die Elementaratome der genannten Zuckerarten gerade hin.

1 At. Traubenzucker	=	4 At. Kohlensäure	$C_4 \quad O_8$
$C_{12}H_{12}O_{12}$		2 „ Weingeist	$C_8 \; H_{12} \; O_4$
			$C_{12}H_{12}O_{12}$.

Nur Frucht- und Traubenzucker können durch Gährung in Weingeist und Kohlensäure zerfallen. Da aber Stärke, Gummi, Rohr- und Milchzucker unter gewissen Bedingungen, selbst durch Ferment, wie aus dem folgenden Abschnitt zu ersehen ist, in Frucht- und Traubenzucker übergehen, so können diese Stoffe gleichfalls zur Weingeist-Darstellung benutzt werden. So ist

1 At. Stärke	=	$C_{12}H_{10}O_{10}$
+ 2 „ Wasser	=	$H_2 \; O_2$
= 1 „ Traubenzucker	=	$C_{12}H_{12}O_{12}$.

Bedingungen zur Weingährung sind:

1) *eine Auflösung von 1 Theil Frucht- oder Traubenzucker in 4—10 Theilen Wasser.* Eine zu concentrirte Zuckerlösung geht nicht in Gährung über.
2) *Gegenwart von Ferment oder Hefe;*
3) *eine Temperatur von 12—15°.*

Die *Erscheinungen*, welche während der Gährung beobachtet werden, sind folgende: Auf den Hefentheilchen bilden sich kleine Blasen von Kohlensäure, sie werden dadurch leichter und steigen in die Höhe; kommen sie auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so entweicht die Kohlensäure. Während des Niedersinkens der Hefetheilchen beladen sie sich von Neuem mit Gas, steigen wieder in die Höhe, und bewirken dadurch die Bewegung der ganzen Masse, und diese Erscheinungen dauern so lange, als noch unzersetzte Zuckertheile vorhanden sind, wenn das Ferment in nicht zu geringer Menge zugegen war. Die Zersetzung selbst ist mit einer nicht unbedeutenden Wärmeentwicklung verbunden. Ist die Zersetzung beendigt, so klärt sich die Flüssigkeit, die Hefe setzt sich zu Boden, der Zucker ist verschwunden, und an dessen Stelle ist Weingeist getreten. Zugleich jedoch ist noch ein wenig Ammoniak vorhanden.

§. 179. Die Zersetzung des Zuckers geht nur *bei unmittel-*

barer Berührung der Zuckerlösung mit den Hefetheilchen von statten. Wird, wie *Mitscherlich* (Pogg. Annal. 55; 224) gezeigt hat, in eine Zuckerlösung ein weites, an beiden Enden offenes, Glasrohr gehängt, und dasselbe unten mit einer Papierscheibe verschlossen, so wird, wenn in das Glasrohr, nachdem es sich mit der Zuckerlösung gefüllt hat, etwas Hefe gebracht wird, die Gährung nur in dem Rohre beobachtet. Der gebildete Weingeist tritt aus dem Papier heraus, verbreitet sich in der äussern Flüssigkeit, welche sich ganz mit Kohlensäure sättigt, aber Entwicklung von Kohlensäuregas findet nur in der Glasröhre statt. Ebenso hat *Quevenne* gefunden (Journal für praktische Chemie 14; 307), dass Bierhefe durch Auswaschen mit Wasser ihre Gährung erregende Kraft nicht verliert, und dass das Waschwasser nur nach einiger Zeit, wenn sich wieder Hefekügelchen gebildet haben, die Gährung veranlassen kann.

Natur der Hefe. Nach den übereinstimmenden microscopischen Untersuchungen von *Cagniard Latour* (Pogg. Annal. 41; 193), *Quevenne* (Erdm. Journal 27; 589), *Schwann* (Pogg. Annal. 41; 184), *Kützing* (Erdm. Journal 11; 385), *Mitscherlich* (Pogg. Annal. 55; 224, und Lehrbuch 4te Aufl. 372) ist die Hefe eine Pflanze, welche aus einfachen, höchstens 0,01 M.M. grossen Zellen besteht, sich selbsständig ernähren und vermehren vermag, und nach *Desmacières* zu den *Mycodermen* gehört. In Beziehung auf ihre Elementarzusammensetzung kommt sie am meisten mit den Proteinverbindungen überein, und auch in ihren chemischen Verhältnissen gleicht sie denselben vollständig (s. spezieller Theil). Nach *Mitsherlich* besteht die ausgewaschene Hefe des Weissbiers aus:

Kohlenstoff	47,0	Theilen
Wasserstoff	6,6	,,
Stickstoff	10,0	,,
Schwefel	0,6	,,
Sauerstoff	35,8	,,
	100,0.	

Sie enthält ausserdem noch eine kleine Spur Phosphor und fixer Basen.

Zur Zersetzung von 100 Theilen Zucker sind 2½ bis 3 Theile Hefe nothwendig.

Ist mehr Zucker vorhanden, so bleibt nach vollendeter Gährung noch unzersetzter Zucker zurück. Die Hefetheilchen, welche sich absetzen, sind nicht mehr fähig, die Gährung zu veranlassen. Unter dem Microscope sieht man, dass das Leben der Zellen aufgehört hat; es findet keine Vermehrung mehr statt, und nach *Cagniard Latour* sind dieselben auseinander gesprengt. Hieraus ergibt sich, dass während der Gährung des Zuckers eine gewisse Menge Hefe abstirbt, sich in Ammoniak etc. zersetzt, und dass nur die lebende Hefe die Gährung

veranlassen kann. Denn wird zu einer bestimmten Menge Zucker mehr Hefe gesetzt, als zur Zersetzung desselben erforderlich, so besteht die Hefe, welche sich nach der Gährung absetzt, aus zerissenen Zellen, welche mit noch ganzen gemengt sind; die ganzen können abermals die Gährung hervorrufen, die zersprengten hingegen haben diese Fähigkeit ganz verloren. Eine Quantität Hefe, welche 100 Theile Zucker zersetzt hatte, bestand nach *Mitscherlich* aus:

Kohlenstoff	47,6.
Wasserstoff	7,2.
Stickstoff	5,0.

Der Stickstoffgehalt hatte sich also um die Hälfte vermindert, der Inhalt der Zelle war granulös geworden. Zersetzte Hefe, welche keine Gährung mehr veranlassen kann, soll keinen Stickstoff mehr enthalten, und bei der trocken Destillation kein Ammoniak geben.

Entstehung der Hefe. Zur Bildung der Hefe ist erforderlich:

a. *eine gemeinschaftliche Lösung von Zucker und einer Stickstoff-haltigen organischen Verbindung in Wasser*, und

b. *Zutritt der Luft.*

In einer reinen Zuckerlösung bildet sich nie Hefe. Wird aber zu derselben etwas Eiweiss, Kässtoff, Leim, Pflanzenleim, überhaupt eine der Verbindungen gesetzt, welche zur Ernährung des thierischen Körpers dienen, so beginnt, wenn etwas Luft mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, nach einiger Zeit die Bildung der Pilze, und gleich darauf tritt die Gährung ein. In allen süssen Früchten findet sich Fruchtzucker und eine Proteinverbindung vor. So lange diese Säfte in den Früchten eingeschlossen sind, findet keine Gährung statt. *Gay-Lussac* hat durch Versuche dargethan, dass Traubensaft, welcher in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure ausgepresst wurde, Monate lang keine Veränderung erleidet, dass aber die Gährung sehr bald eintritt, wenn einige Blasen Sauerstoff mit dem Safte in Berührung gebracht werden. Hat die Gährung begonnen, so geht sie bei vollkommener Ausschliessung der Luft weiter, indem sich die Hefe fortwährend vermehrt. Demnach ist es wahrscheinlich, dass die Hefe durch generatio aequivoca entstehe. Dagegen aber fand zuerst *Schwann* (Pogg. Annal. 41; 184), dass eine gährungsfähige Flüssigkeit, d. h. eine solche, welche ausser Zucker noch eine Stickstoff-haltige Substanz enthält, nicht in Gährung oder Fäulniss komme, auch bei hinreichendem Luftzutritt, wenn die Luft vorher durch eine heisse Röhre geleitet wird, und schon früher war es bekannt, dass sich Früchte, Speisen etc. Jahre lang aufbewahren lassen, wenn sie in luftdicht verschlossene Gefässe gebracht, nur einige Minuten der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt werden. Die Versuche von *Schwann* sind von *Ure* (Biblioth. univers. de Genève 1839, Okt.) mit gleichem Erfolge wiederholt. Auch die Versuche von *Helmholtz* (Müllers Archiv 1843; S. 453) haben das gleiche Resultat gegeben. Derselbe fand, dass Zucker-haltige Pflanzensäfte, wie

Traubensaft etc., mit erhitzter Luft in Berührung gebracht, selbst nach 8 Wochen, weder an Geruch, Geschmack, Ansehen, noch in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine Aenderung erlitten, während schon nach einigen Tagen die Gährung des Zuckers unter Pilzenbildung von statten ging, wenn nur eine geringe Menge gewöhnlicher Luft zu den genannten Säften gelassen wurde. Nach *Gay-Lussac* soll ausgepresster Traubensaft, welcher mit der Luft nicht in Berührung kam, durch die Polardrähte einer elektrischen Säule in Gährung versetzt werden. *Helmholtz* jedoch konnte, indem er Fleisch, Leimlösungen und Traubensaft in ausgekochtem Wasser einschloss, durch den elektrischen Strom keine Gährung oder Fäulniss hervorbringen; und ebenso wenig konnten Pilzen und Gährung beobachtet werden, wenn der gährungsfähige Saft, durch eine Blase fest verschlossen, in eine gährende Flüssigkeit gebracht wurde.

Die Versuche von *Schwann*, *Ure* und *Helmholtz* haben zu der Meinung Veranlassung gegeben, dass der Keim oder der Saame zu den Pilzen in der Atmosphäre vorkomme, welcher sich unter günstigen Umständen bei Anwesenheit von Nahrungsstoffen, Zucker etc. entwickle. Eine hohe Temperatur aber zerstöre die Lebensthätigkeit derselben. Dagegen aber sprechen die Versuche von *Gay-Lussac* für eine Generatio aequivoca; denn wenn in der That reines Sauerstoffgas, welches durch Glühen von chlorsaurem Kali erhalten wurde, die Gährung veranlassen kann, so können in einem solchen Sauerstoffgas unmöglich organische Stoffe vorhanden sein. Nach den Beobachtungen von *Mitscherlich* wird die Gährung durch die vegetabilische Hefe und die Fäulniss Stickstoff-haltiger Verbindungen durch ein thierisches Wesen bedingt. Wird zu einer Flüssigkeit, worin sich Infusionsthierchen befinden, nur wenig Zucker gebracht, so vermehren sich die Thiere noch in grosser Menge; zugleich aber entsteht Hefe. Wird mehr Zucker hinzugesetzt, so hört die Bildung der Thiere auf, während die Hefe sich vermehrt. In einer Flüssigkeit, welche keinen Zucker enthält, bilden sich nie Pilze, jedoch kann nicht jeder Pilz Gährung veranlassen, und um zu entscheiden, ob ein Pilz ein Hefepilz sei oder nicht, reicht es hin, denselben zu einer Zuckerlösung zu bringen, und zu beobachten, ob Gährung eintritt. Diese Beobachtungen sprechen sowohl für als gegen eine Generatio aequivoca.

Vermehrung der Hefe. Zum Leben und zur Vermehrung bedürfen die Hefenpilze, wie schon aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, einer Stickstoff-haltigen Nahrung, und zwar wie die Thiere einer Proteinverbindung. In reiner Zuckerlösung findet keine Vermehrung statt, woraus hervorgeht, dass der Zucker an dem Ernährungsprozesse keinen Antheil hat. Wird aber zu der Zuckerlösung etwas Eiweiss, oder die wässerigen Auszüge der Saamen der Getreidearten, der ölhaltigen Saamen etc. gesetzt, so findet gleichzeitig mit der Gährung eine starke Vermehrung der Hefe statt, und in demselben Verhältniss verschwindet die Stickstoff-haltige Substanz. Daher beginnt die Gährung stets mit Trübung der Flüssigkeit, und unter dem Microscope werden sodann

ovale Kügelchen von verschiedener Grösse bis zu 0,01 M.M. beobachtet; die kleinern wachsen von innen heraus, bis sie die Grösse von 0,01 M.M. erreicht haben. Da sich in dem Safte der süssen Früchte neben Fruchtzucker auch stets eine Stickstoff-haltige Substanz aufgelöst befindet, wie in den reifen Weintrauben, in den Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc., so bildet sich während der Gährung ebenfalls eine bedeutende Menge Hefe. Ebenso ist die Würze, welche durch Gährung das Bier liefert, eine Lösung von Traubenzucker und Eiweiss-artigen Stoffen; diese Würze wird durch Hefe in Gährung versetzt, und nach der Gährung hat sich die Quantität derselben um das 5- und 6fache vermehrt. Um die erste Hefe zu erhalten, wird eine kleine Quantität sehr concentrirter Würze bei 20—24° mit Malzmehl zu einem dicken Brei angerührt, wodurch das vorhandene Stärkmehl in Zucker übergeht, und dann mit etwas Weingeist vermischt ein paar Tage stehen gelassen, bis die heftige Gährung vorüber ist. Dieser Satz leitet aber nur die Obergährung ein, die Untergährung entsteht aus dieser, indem die Gährung des Biers in weiten Gefässen vorgenommen wird. Ein grosser Theil der Oberhefe verwandelt sich dann durch Berührung mit Luft in Unterhefe, die sich zu Boden setzt, und nur eine schwache Gährung hervorzubringen vermag (Juch, Erdm. und March. Journal 29; 204).

Auch die Stickstoff-haltige Substanz in den Galläpfeln kann den Zucker in Kohlensäure und Weingeist zersetzen. Nach *Larocque* ist ein Gemenge von 1 Theil Galläpfel, 4 Theilen Zucker und 7 Theilen Wasser das passendste Verhältniss, um die Gährung bei 18—20° einzuleiten (Erdm. u. March. Journal 24; 45).

Nach den Beobachtungen von *Mitscherlich* (dessen Lehrbuch 4te Aufl. 371) ist die Unterhefe wesentlich von der Oberhefe verschieden. Die *Unterhefe*, welche das eigentliche Gährungsmittel des baierischen Biers ist, vermehrt sich bei einer Temperatur, welche 7° nicht übersteigen und nicht auf 0° sinken darf. Sie besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen; es bildet sich fast nie an irgend einer Stelle eines grösseren ein kleines, und die kleinen sind stets in der Flüssigkeit vertheilt. Wahrscheinlich platzen die grössern, und indem der granulöse Inhalt heraustritt, bildet sich aus jedem Körnchen desselben eine neue Zelle. Die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen fortpflanzen.

Die *Oberhefe* pflanzt sich nach *Mitscherlich's* und *Turpin's* Beobachtungen durch Knospen fort. Ersterer beschreibt den Vermehrungsprozess auf folgende Weise (l. c.): „Die Kügelchen und Zellen vermehren sich, „bis sie eine bestimmte Grösse erreicht haben; nach ungefähr 2 Stun-„den findet an irgend einer Stelle der Wand eine Ausbauchung statt, „welche zuerst wie ein Pünktchen erscheint, nach und nach grösser „wird, bis zuletzt eine Zelle von der Grösse der Mutterzelle entsteht. „Innerhalb 6 Stunden war eine Zelle so fertig ausgebildet, dass sich „von ihr eine neue ausbilden konnte; es war also ein selbsständiges „Individuum vollkommen entwickelt. Nach der Temperatur und der

„Natur der Flüssigkeit findet eine Verschiedenheit in der Schnelligkeit „des Wachsens statt, in 3 Tagen waren aus einer Zelle 30 entstanden, „am vierten nur noch eine mehr, und die nächstfolgenden Tage fand „keine Vermehrung mehr statt, unstreitig weil Alles aus der Flüssig- „keit, was zur Vermehrung dienen konnte, aufgenommen war. Es „hatten sich 6 Generationen gebildet, und nur an der Mutterzelle hatte „sich eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die Entwicklung „der folgenden Generation erfolgte an den Zellen der frühern nicht ge- „nau zu gleicher Zeit. Die Zellen bestehen aus einer Haut, zunächst „dieser ist eine gelatinöse Masse, in welcher hin und wieder dichtere „Punkte zu beobachten sind. Die Mitte ist mit einer klaren Flüssigkeit „angefüllt; man sieht nicht, dass einer Zelle Inhalt mit dem der andern „in Verbindung steht, und beobachtet nicht, dass ein solcher dichterer „Punkt aus einer Zelle in die andere überging, auch geht die Bildung „einer neuen Zelle nicht von einem solchen dichten Punkte aus. Die „Vergrösserung geht wie bei allen Pflanzen von Innen aus, indem die „Wand sich ausdehnt. Zuweilen ist die Lage einer sich entwickelnden „Zelle so, dass sie eine andere abtrennt; dabei erleidet die abgetrennte „oft keine Verletzung, zuweilen aber zerreisst ihre Wand und dann „fliesst ein gelatinöser-granulöser Inhalt aus. Beobachtet man die Hefe, „wenn sie die gehörige Grösse erreicht hat, noch länger, so findet „man, dass sich der Inhalt der Zellen zu Kügelchen ausbildet. Häufig „sieht man ein solches Kügelchen im Innern der Zelle sich rasch be- „wegen, ein Beweis, dass darin eine Flüssigkeit enthalten ist. Nach „längerer Zeit ändert sich der ganze Inhalt der Zelle in Kügelchen um, „die sich manchmal zusammenlegen, so dass die Wand der Zelle als „eine ganz dünne Hülle, getrennt vom Inhalt, erscheint."

Zerstörung der Gährungs-erregenden Kraft der Hefe. Alles, was das Leben der Pilze zerstört, oder die Lebensfunktionen schwächt, hebt die Wirkung der Hefe entweder ganz auf, oder vermindert dieselbe.

1) *Völliges Austrocknen* bei einer Temperatur von 100°, so wie *anhaltendes Kochen mit Wasser* vernichtet die Wirksamkeit der Hefe vollständig. Es kann zwar nach *Thenard* eine gekochte Hefe nach einiger Zeit wieder Gährung veranlassen, aber wohl nur dadurch, dass von neuem Pilze entstehen, und die Stickstoff-haltige zerstörte Hefe denselben zur Nahrung dient.

2) Bei einer Temperatur von 0° und darunter findet die Gährung nicht statt. Die Hefe verliert jedoch ihre Wirksamkeit nicht, denn die Gährung tritt ein, so bald die Temperatur auf 12—20° erhöht wird. Ja selbst eine Temperatur von — 10—12° scheint nach *Quevenne* keinen schädlichen Einfluss auszuüben.

3) Starke Mineralsäuren, wie *Schwefelsäure, Salpetersäure* und *Salzsäure* heben, nach Beobachtungen von *Quevenne,* schon in sehr geringer Menge die Wirksamkeit der Hefe auf. 6 Tropfen dieser Säuren bewirken, dass keine Gährung eintritt. Phosphorsäure wirkt weniger heftig. Ebenso wirken Kleesäure und Blausäure.

4) *Reine Alkalien* sind der Gährung sehr nachtheilig, ohne Zweifel durch ihre chemische Wirkung, welche sie auf die Hefe ausüben. Die Wirkung ist jedoch, wenn sie nicht in concentrirter Lösung angewandt werden, nur vorübergehend. *Quevenne* brachte zu einer mit Hefe vermischten Zuckerlösung so viel Kali, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte. Nach 3 Tagen trat die Gährung ein, und ging rasch von statten. Die alkalische Flüssigkeit wurde zuerst neutral und dann sauer. Ebenso tritt die Gährung schnell ein, wenn die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt wird.

5) *Alkalische Salze*, wie schwefelsaures Natron, kohlensaures Natron; ferner Alaun, selbst essigsaures Bleioxyd und arsenige Säure sollen nach *Quevenne* die Gährungs-erregende Kraft der Hefe nicht aufheben, sondern nur schwächen. Organische Basen, wie Strychnin, wirken wie die Alkalien.

6) *Quecksilberoxyd*, *Sublimat* und *essigsaures Kupferoxyd* zerstören die Kraft der Hefe vollständig, und werden sie nur in geringer Menge zu einer in Gährung befindlichen Flüssigkeit gesetzt, so hört dieselbe sogleich auf. Auch Schwefelblumen, schweflige Säure und deren Salze, Schwefelhaltige flüchtige Oele, wie Senföl, salpetrige Säure, Chlorkalk, vernichtet die Gährungskraft der Hefe.

7) *Absoluter Weingeist*, *Terpentinöl*, *Kreosot* wirken augenblicklich zerstörend auf die Hefe.

Steigerung der Gährungs-erregenden Kraft der Hefe. Nach übereinstimmenden Untersuchungen von *Quevenne*, *Rousseau* und andern wird das Gährungs-erregende Vermögen der Hefe durch gewisse organische Säuren sehr bedeutend erhöht, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind. Auch Weinstein übt nach *Thenard* und *Colin* einen günstigen Einfluss auf die Gährung aus; ebenso citronensaure, äpfelsaure und milchsaure Salze. *Quevenne* brachte zu einer mit Hefe vermischten Zuckerlösung 5—10 Tropfen Essigsäure, und zu andern gleich grossen Quantitäten 20, 40 und 80 Tropfen; die letztern Flüssigkeiten kamen nicht in Gährung, während die erstere schnell zu gähren anfing. Nach *Rousseau* (Erd. und March. Journal 29; 267) ist die wesentlichste Bedingung, wenn die Gährung eintreten soll, dass die Hefe sauer reagire. Ist das Ferment sauer, so sollen vegetabilische und mineralische Gifte, die ätherischen Oele u. s. w. in der Gährung keine Modification bewirken. Diese Säuren zerfallen wahrscheinlich gleichzeitig mit der Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure, welche sich bei Anwesenheit von Basen mit denselben verbindet.

§. 180. Nach *Döbereiner* soll eine mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösung vollständig in Gährung versetzt werden können; und ebenso will *Henry* gefunden haben, dass eine mit Kohlensäure gesättigte Malzinfusion in Gährung gerathe. Schon aus den oben mitgetheilten Beobachtungen von *Mitscherlich* u. *Helmholtz*, nach welchen Weingährung nur bei unmittelbarer Berührung mit der Hefe

eintritt, wiederlegt die Angaben von *Döbereiner* und *Henry*; denn sonst müsste die Gährung auch in der äussern Zuckerlösung erfolgen. Nach Versuchen von *Theod. v. Saussure* (Biblioth. univers. 32; 180), vermag die Kohlensäure die Gährung nicht hervorzurufen; derselbe hat sich ebenfalls überzeugt, dass zur Einleitung der Gährung des Traubensaftes ein wenig Luft nöthig ist. Ist aber die Gährung im Gange, so muss die Luft sorgfältig abgehalten werden, denn kommt sehr viel Sauerstoff mit dem Most in Berührung, so tritt entweder gar keine Gährung ein, oder, wenn sie erfolgt, so wird doch viel weniger Weingeist gebildet, als dem vorhanden gewesenen Zucker entspricht.

Die Hauptresultate, zu denen *Saussure* gelangte, sind folgende:

1) Frisch gekelterter Most, welchem unter dem Recipienten der Luftpumpe alle Luft entzogen war, wurde bei einer Temperatur von 15° unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke gebracht. Nach 5 Tagen hatte der Most sein 12faches, und nach beendigter Gährung sein 42faches Volumen Kohlensäure entwickelt.

2) Dieselbe Menge Most mit dem halben Volumen Sauerstoff unter die mit Quecksilber gefüllte Glocke gebracht, entwickelte nach der Gährung nur sein 40faches Volumen Kohlensäure.

3) In demselben Verhältniss, als mit dem Most mehr Sauerstoff in Berührung gebracht wurde, wurde eine Verminderung in der Entwicklung der Kohlensäure beobachtet, mit 2 Cb. C. Sauerstoff zusammengebracht, ging er nicht in Gährung über, während eine gleiche Schicht ohne Zusatz von Sauerstoff reichlich Kohlensäure entwickelte.

4) 375 Gr. Most wurde in eine mit einem Hahn versehene luftleere Flasche gebracht, und auf dieselbe ein 44 Liter haltender, ebenfalls luftleerer Glasballon geschraubt. Die Gährung ging so im luftleeren Raum vor sich.

Dieselbe Menge Most wurde in einem gleich grossen, mit Luft gefüllten und durch einen Hahn verschlossenen Glasballon gebracht. Während des Verlaufes der Gährung wurde sechsmal durch einen andern luftleeren Ballon ein Theil der verdorbenen Luft entzogen und durch atmosphärische Luft ersetzt. Die Gährung ging im verschlossenen Gefässe bei 16° von statten. Nach 4 Wochen wurden beide Flüssigkeiten der Destillation unterworfen. Der Weingeistgehalt des im luftleeren Raume behandelten Mostes verhielt sich zu dem im lufterfüllten Raume gegohrnen wie 3,8 : 1.

5) Der zu den Versuchen 4) angewandte Most bedurfte vor der Gährung 0,81 Gramm Ammoniak zur Sättigung. Die Säure nahm bei der Gährung im luftleeren Raum nicht zu, denn die zur Sättigung der Säure nöthige Menge Ammoniak betrug nach derselben 0,76 Gramm.

Die Säure in der Flüssigkeit, die in Berührung mit Luft gegohren hatte, bedurfte zur Neutralisation 4,5 Gr. Ammoniak.

6) In 2 mit Quecksilber gefüllte Röhren wurde dieselbe Menge Most gebracht, die Gährung in dem einen Rohre ging bei 15° und die in dem andern bei 30° von statten; die Menge der entwickelten Kohlensäure war gleich, aber die Gährung bei 30° bedurfte kaum ⅓ der Zeit, wie bei 15°.

7) Luftfreier Most mit der Hälfte seines Volumens Kohlensäure zusammengebracht, ging während 9 Monaten nicht in Gährung über; ja dieselbe erfolgte nicht einmal nach Zusatz von Sauerstoff. Wird aber der Most an der Luft ausgepresst, so verhindert die Kohlensäure die Gährung nicht, macht sie aber langsamer. Sie wird beschleunigt, wenn das Gas entweder durch Schütteln der Flüssigkeit oder durch atmosphärische Luft ausgetrieben wird.

§. 181. *Schleimige Gährung.* Schleimig wird die Gährung genannt, wenn durch dieselbe der Zucker zerstört, aber wenig oder doch keine demselben entsprechende Menge Weingeist, sondern eine Gummi-ähnliche Substanz gebildet wird. Diese Gährung soll nach *Desfosses* eintreten, wenn das vorhandene Ferment in zu geringer Menge vorhanden sei. Künstlich kann sie hervorgerufen werden, wenn 1 Theil Zucker in 20 Theilen Wasser, welches vorher mit etwas Kleber oder ausgewaschener Bierhefe gekocht wurde, gelöst wird. Nach einiger Zeit bilden sich nach *Peligot's* Beobachtungen in der Flüssigkeit microscopische Kügelchen, und nun beginnt die Gährung. Das Ferment vermehrt sich und kann unter günstigen Umständen in jeder Zucker-haltigen Flüssigkeit die schleimige Gährung hervorbringen. Dieselbe geht bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam von statten; schneller erfolgt sie bei 24—30°; es entwickelt sich dabei Wasserstoffgas und Kohlensäuregas im Verhältniss, wie 1 : 2. Die gegohrne Flüssigkeit wird trüb, und nimmt eine fadenziehende Beschaffenheit an. Diese Gährung kann durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Alaun, Gerbstoff, indem sie das Ferment präcipitiren, verhindert werden. Wird die gegohrne Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine Masse zurück, welche Aehnlichkeit mit Gummi hat, aber viel schleimiger ist. Bei manchem Wein tritt die schleimige Gährung ein und bedingt das sogenannte Langwerden derselben, was am Leichtesten durch ein wenig Gerbstoff aufgehoben werden kann.

In mehreren Wurzeln, wie von Helianthus tuberosus, Beta altissima etc., ist eine Eiweiss-artige Substanz enthalten, welche die Eigenschaft besitzt, die schleimige Gährung einzuleiten, deren Verlauf jedoch so gut als gar nicht bekannt ist.

§. 182. *Milchsäure- und Mannitgährung.* Bei der Milchsäuregährung zerfallen die indifferenten Stickstoff-freien Verbindungen

des Pflanzenreichs, wie Stärke, Gummi, Zucker, Milchzucker, Traubenzucker etc. in Milchsäure.

$$1 \text{ At. Traubenzucker } C_{12} H_{12} O_{12} = \begin{cases} 2 \text{ At. Milchsäure} & C_{12} H_{10} O_{10} \\ 2 \text{ ,, Wasser} & H_2 \; O_2 \end{cases} \quad C_{12} H_{12} O_{12}.$$

und

$$1 \text{ At. Milchzucker } C_{12} H_{10} O_{10} = 2 \text{ At. Milchsäure } C_{12} H_{10} O_{10}.$$

In der thierischen Milch ist, wie im Traubensaft, eine Stickstoff-haltige Verbindung, der Kässtoff, und eine Stickstoff-freie, der Michzucker, gelöst. In vollkommen luftleeren Gefässen aufbewahrt, erleidet die Milch keine Veränderung; bei Zutritt der Luft verwandelt sich nach einiger Zeit der Kässtoff in Ferment, und dieses zersetzt dann den Milchzucker in Milchsäure. Je höher die Lufttemperatur, desto schneller geht diese Gährung von statten. Ein Theil der gebildeten Milchsäure verbindet sich mit dem noch vorhandenen Kässtoff, wodurch das Gerinnen der Milch bedingt wird. Wird der Niederschlag von milchsaurem Kässtoff mit doppelt kohlensaurem Natron behandelt, so bildet sich milchsaures Natron, der Kässtoff löst sich im alkalischen Wasser auf und dient zur Bildung neuen Ferments, wodurch eine neue Menge Milchzucker in Milchsäure verwandelt wird.

Nach *Boutron-Charlard* und *Fremy* (Erd. und March. Journal 24; 364) können fast alle organischen, Stickstoff-haltigen Körper, sowohl vegetabilischen als thierischen Ursprungs, wenn sie eine Aenderung in der Luft erfahren haben, die indifferenten Stickstoff-freien Verbindungen, welche dieselbe elementare Zusammensetzung, wie die Milchsäure haben, in Milchsäure überführen. Dieselbe Stickstoff-haltige Substanz kann, je nach dem Zustande und Grade der Veränderung, welche sie erlitten (je nach den Pilzen, welche sich gebildet?), ein und dieselbe Stickstoff-freie Substanz in verschiedene Verbindungen überführen. Frische, thierische Membrane, sorgfältig gereinigt, zeigen, so lange sie keine Zersetzung erlitten, keine Wirkung auf Zucker, Gummi etc. Sind sie aber in Zersetzung begriffen, und werden sie in verschiedenen Zeitpunkten ihrer eignen Veränderung mit Zucker etc. in Berührung gebracht, so erzeugen sie bald Milchsäure, bald Mannit und Schleim, bald Kohlensäure und Weingeist. Die Luft wirkt bei der Milchsäuregährung nur insofern mit, als sie, wie bei der Hefe, zur ersten Erzeugung des Ferments nöthig ist; hat sich dieses aber einmal gebildet, so geht die Zersetzung bei Ausschluss der Luft von statten. Alle Umstände, unter denen die Gährungs-erregende Kraft der Hefe vernichtet wird, heben die Wirksamkeit des Milchsäure-Ferments auf. Am Leichtesten gehen Dextrin und Milchzucker in Milchsäure über, und die kräftigsten Fermente geben Diastase und Kässtoff. Nach *Boutron* und *Fremy* bildet sich beim Keimen aus der Stickstoff-haltigen Substanz

zuerst Diastase (?). Wird dieselbe einige Tage der feuchten Luft ausgesetzt, so verwandelt sie die Stärke in Milchsäure. Die Veränderung geht rasch vor sich; sie findet gewöhnlich ohne Gasentwicklung und bei unvollkommenem Luftzutritt statt. Das Milchsäure-Ferment geht nach einiger Zeit in Hefe oder in den Pilz über, welcher die weingeistige Gährung veranlasst.

§. 183. *Buttersäure-Gährung.* Diese Gährung tritt nach den Versuchen von *Pelouze* und *Gélis* ein, wenn zu einer Zuckerlösung etwas Kässtoff und eine zur Sättigung der Säure, welche sich bildet, hinreichende Menge Kreide gesetzt, und das Gemenge einer constanten Temperatur von 25—30° ausgesetzt wird. Zuerst wird die schleimige, dann die Milchsäure- und zuletzt die Buttersäure-Gährung beobachtet. Die Zersetzungen gehen bald nach und nach, bald schnell in einander über. Wenn neben Kohlensäure eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas beobachtet wird, so ist die Buttersäurebildung im Gange; sie ist beendigt, wenn keine Gasentwicklung mehr statt findet.

$$\begin{array}{c} \text{1 At. Fruchtzucker} \\ C_{12}\,H_{12}\,O_{12} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lllll} \text{1 At.} & \text{Buttersäure} & C_8 & H_7 & O_3 \\ \text{4 ,,} & \text{Kohlensäure} & C_4 & & O_8 \\ \text{4 ,,} & \text{Wasserstoff} & & H_4 & \\ \text{1 ,,} & \text{Wasser} & & H & O \\ \hline & & C_{12} & H_{12} & O_{12}. \end{array} \right.$$

§. 184. *Gallussäuregährung.* Nach den Untersuchungen von *Larocque* (Erd. u. March. Journal 24; 34) enthalten die Galläpfel eine Stickstoff-haltige Substanz, welche, wenn sie in Ferment übergegangen ist, Traubenzucker in Kohlensäure und Weingeist, und die Eichengerbsäure in Gallussäure überzuführen vermag. Die hauptsächlichsten Resultate seiner Untersuchung sind:

1) In den Galläpfeln ist eine Substanz vorhanden, welche unter günstigen Einflüssen die Fähigkeit besitzt, die Gerbsäure in Gallussäure überzuführen, wobei nur eine schwache Gasentwicklung statt findet.

2) Eine sehr concentrirte Gerbsäurelösung geht nicht in Gallussäure über.

3) Durch die Gegenwart gewisser Verbindungen, wie Weingeist, Quecksilberoxyd, Kreosot, wird die Zersetzung der Gerbsäure verhindert.

4) Werden Galläpfel mit Wasser ausgelaugt, so schlägt sich gleichzeitig mit der Bildung der Gallussäure bei dem Zutritt der Luft ein gelblich-weisses Pulver nieder, welches die Eigenschaften der Bierhefe zeigt. Unter dem Microscope erscheint dasselbe in Gestalt blasser Kügelchen zu einer Kette angereiht, im Durchmesser von 1/500 — 1/200 M.M. Es setzen sich auch Eiweissstoff-artige Flocken ab, welche sich unter

dem Microscop in Gestalt von Strauchwerk zeigen, wovon Aeste ausgehen, die sich ziemlich weit verbreiten.

Auch Bierhefe kann den Gerbstoff in Gallussäure überführen.

5) In verschlossenen Gefässen bildet sich in einem Galläpfelauszug keine Gallussäure.

§. 185. An die Zersetzung des Gerbstoffs reiht sich die Zersetzung des *Holzes* an, welche dasselbe durch den Holzschwamm erleidet. Das Holz erleidet häufig, wenn es an einem feuchten Orte aufbewahrt wird, eine eigenthümliche Zersetzung, und verwandelt sich zuletzt in eine pulverförmige weisse Masse. In gewissen Perioden der Zersetzung besitzt es die Fähigkeit zu phosphoresciren (Scheinholz). An diesen Zersetzungen nimmt jedoch auch der Sauerstoff der Luft mehr oder weniger Theil. Das gewöhnliche Holz besteht aus Holzfaser und verschiedenen Stickstoff-haltigen und Stickstoff-freien Verbindungen. Durch Eintauchen des Holzes in Kreosot-, Sublimat- und andern Metallsalz-Lösungen, so wie durch starkes Austrocknen bei 100°, wird dasselbe vor der Zersetzung geschützt.

§. 186. *Bittermandelölgährung*. Die bittern Mandeln enthalten 2 Stickstoff-haltige Verbindungen: Amygdalin und Synaptas. Das letztere verhält sich zum Amygdalin, wie Hefe zum Zucker; es findet sich auch in den süssen Mandeln und im Mohnsamen vor. Eine wässerige Lösung von Synaptas zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach den Untersuchungen von *Wöhler* und *Liebig*, das Amygdalin, unter Bildung von Bittermandelöl und Blausäure; die Wirkung ist am stärksten bei 30—40°. Kochendes Wasser und kochender Weingeist zerstören die Wirkung des Synaptas vollständig. Eine kleine Quantität Synaptas ist hinreichend zur Zersetzung einer grossen Menge Amygdalins, wenn dasselbe wenigstens in 12 Theilen Wasser gelöst ist. Ob Luft zur Einleitung der Zersetzung nöthig ist, ist nicht untersucht. Statt reines Synaptas kann auch eine Emulsion von süssen Mandeln angewandt werden; dass der wässerige Auszug der bittern Mandeln ohne Synaptas diese Zersetzung erleidet, versteht sich von selbst. Ausser Blausäure und Bittermandelöl werden noch andere Produkte, namentlich Zucker und Ameisensäure gebildet. Wahrscheinlich zerfällt zuerst das Amygdalin in Zucker und in eine Stickstoff-haltige Verbindung, welche sich durch weitere Einwirkung des Ferments in Ameisensäure, Blausäure und Bittermandelöl zerlegt.

1 At. Amygdalin $NC_{40}H_{27}O_{22}$ =	1	At.	Blausäure	NC_2H
	2	„	Bittermandelöl	$C_{28}H_{12}O_4$
	1/2	„	Zucker	$C_6H_6O_6$
	2	„	Ameisensäure	$C_4H_2O_6$
	6	„	Wasser	H_6O_6
				$NC_{40}H_{27}O_{22}$.

Auch kann angenommen werden, dass das Amygdalin zuerst in Blausäure, Bittermandelöl und in eine Stickstoff-freie Verbindung übergehe, und die letztere im 2ten Stadium der Zersetzung in Zucker, Ameisensäure und Wasser zerfalle.

1 At. Amygdalin $NC_{40}H_{27}O_{22}$ =	1	At.	Blausäure	NCH
	2	„	Bittermandelöl	$C_{28}H_{12}O_4$
	1	„	org. Verbindung	$C_{10}H_{14}O_{18}$

und

1 At. organ. Verbindung $C_{10}H_{14}O_{18}$ =	1/2	At.	Traubenzucker	$C_6H_6O_6$
	2	„	Ameisensäure	$C_4H_2O_6$
	6	„	Wasser	H_6O_6
				$C_{10}H_{14}O_{18}$.

§. 187. An die Zersetzung des Amygdalins durch Synaptas reiht sich die des *Salicins* in Zucker und *Saligenin*, und die Bildung des *Senföls* aus *Myronsäure* durch *Myrosin* an, wie die Versuche von *Fremy* und *Boutron* dargethan haben. Die Myronsäure entspricht dem Amygdalin und das Myrosin dem Synaptas, und ist wie diess eine Stickstoff-haltige Verbindung. Beide Stoffe finden sich im schwarzen Senf vor. Die Zersetzung der Myronsäure erfolgt unter ähnlichen Erscheinungen, als die Gährung des Zuckers. Die klare Auflösung trübt sich, und es setzt sich ein Ferment ab, welches unter dem Microscop ganz wie Hefe aussieht.

§. 188. *Fäulniss* oder *Ammoniakgährung*. Unter Fäulniss *im engern Sinne* wird die Zersetzung der Proteinverbindungen und der Leim gebenden Gewebe, also der nähern Bestandtheile des thierischen Körpers unter dem Einfluss von Infusorien verstanden. Soll dieselbe eintreten, so ist erforderlich:

1) *dass die genannten Stoffe in Wasser gelöst*, *oder*, *wenn sie unlöslich, von demselben durchdrängt sind;*
2) *Anwesenheit von Infusorien*, und
3) *eine Temperatur von 12 bis 30°.*

Sämmtliche Verbindungen, welche in Fäulniss übergehen können, enthalten Stickstoff, und kleine Quantitäten Schwefel und Phosphor. Die Zersetzung, welche diese Verbindungen im Verlauf der Fäulniss erleiden, besteht darin, dass sich der Stickstoff, Schwefel und Phosphor mit einem Theil des Wasserstoffs zu Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff und der Sauer-

stoff mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure verbindet. Da aber der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz nicht zur vollständigen Oxydation des Kohlenstoffs und des (zu den genannten Wasserstoffverbindungen nicht verbrauchten) Wasserstoffs hinreicht, so findet oft noch eine Wasserstoffgasentwicklung statt, während zugleich noch Kohlenwasserstoff und, wie bei der trockenen Destillation, eine grosse Anzahl neuer organischer Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften noch gänzlich unbekannt sind, gebildet werden. In gewissen Momenten der Zersetzung bilden sich giftige Verbindungen, wahrscheinlich, wie bei der trockenen Destillation, gepaarte ammoniakalische Basen (Wurstgift ?).

Die Fäulniss gibt sich sogleich durch einen unangenehmen ammoniakalischen Geruch zu erkennen, welcher hauptsächlich von den Schwefel- und Phosphorverbindungen herrührt, und in dem Verhältniss, als sie voranschreitet, unerträglicher wird. Wird nach *Helmholtz* eine Leimlösung mit Lakmus gefärbt, so verschwindet die Farbe, noch ehe die beginnende Fäulniss mit Sicherheit durch den Geruch erkannt werden kann. Die blaue Farbe des Lakmus stellt sich wieder her, wenn die Flüssigkeit in flachen Schaalen der Luft ausgesetzt wird; in engen oder verschlossenen Gefässen verschwindet sie aber bald wieder. Wird die Fäulniss durch Kochen unterbrochen, so verhält sich die blaue Färbung so lange, bis sie wieder von Neuem eintritt. Durch das Microscop lassen sich in der durch Fäulniss entfärbten Flüssigkeit eine fein granulirte, aus kleinen Kügelchen bestehende Masse und grössere Stab-förmige Thiere erkennen, welche sich langsam und um ihre Längenaxe rotirend fortbewegen.

§. 189. *Der Verlauf der Fäulniss* ist wahrscheinlich folgender: Die microscopischen Thiere leben, wie die Hefenpilze, von den Proteinverbindungen, und vermehren sich wie diese. Indem sich neue Generationen bilden, sterben, jedoch in vermindertem Masse, die frühern. Diese todten Infusorien zersetzen sich, wie die todten Pilze bei der Weingährung, in Kohlensäure, Ammoniak, überhaupt in Verbindungen, welche zur Ernährung untauglich sind. Die Zersetzung ist beendigt, wenn die Thiere keine Nahrungsstoffe vorfinden, und sämmtlich gestorben sind. Ob nun die Verbindungen, welche durch den Lebensprozess zersetzt, erst wie bei der Hefenbildung, von den Thieren aufgenommen werden, und die Zersetzungsprodukte, welche bei der Fäulniss entstehen, allein nur von den Excrementen der lebenden und von der Zerstörung der todten Thiere herrühren, oder ob ein Theil derselben sich zu den lebenden Thieren verhält, wie bei der Gährung der Zucker zu den Pilzen, d. h. durch

den Lebensact direct in Zersetzung übergeführt wird, lässt sich nicht entscheiden.

Da die Lebenserscheinungen des Thieres durch eine ununterbrochene chemische Thätigkeit bedingt wird, und die früher aufgenommenen Nahrungsmittel stets zersetzt wieder aus dem Körper entfernt werden, so versteht es sich von selbst, dass wenigstens ein Theil der Fäulnissprodukte Excremente der lebenden Infusorien sein müssen. Das Endresultat der chemischen Thätigkeit im thierischen Körper ist (§. 14) theils die Bildung unorganischer Verbindungen, wie Kohlensäure, Ammoniak etc., theils solcher, welche leicht durch weitere Zersetzung in die genannten Verbindungen übergehen. Die Bestimmung der Pflanzen ist, aus unorganischen Stoffen diejenigen zu bilden, welcher der thierische Körper zu seiner Ernährung bedarf; der Lebensprozess der Thiere besteht daher in fortwährender Zersetzung der zu seiner Ernährung gedient habenden Pflanzenstoffe; die Bestimmung der letztern ist also, durch den Lebensprozess der Thiere wieder in unorganische Stoffe zu zerfallen. Von diesem Gesichtspunkte ausgegangen ist zwischen den Produkten der Fäulniss durch Infusorien und Pilzen, welche sich in ihren Ernährungserscheinungen den Thieren anschliessen, und den Excrementen der höhern Thiere kein Unterschied.

Wahrscheinlich jedoch geht ein Theil der Verbindungen in Fäulniss über, ohne zuvor zur Ernährung der Thiere gedient zu haben. *Die Fäulniss des Harns* erfolgt sicher nur auf diese Weise; derselbe enthält 2 Stickstoff-haltige Verbindungen, Schleim und Harnstoff; der letztere muss als zur Ernährung untauglich angesehen werden. Hefe zu einer Lösung von reinem Harnstoff zersetzt, bewirkt keine Zersetzung desselben. Bei der Fäulniss zersetzt sich der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak, während der Schleim sich in Ferment umwandelt. Nach den Versuchen von *Jacquemart* (Erdm. und March. Journal 29; 188) zersetzt sich Harn, von einem gesunden Menschen gelassen, und in völlig reinen Gefässen gesammelt, nur sehr langsam, und die Fäulniss ist selbst nach 14 Tagen noch nicht ganz beendigt. Wird aber zu Harn von demselben Menschen und zu gleicher Zeit erhalten 1 p. C. Hefe gesetzt, so ist sie nach 7 Tagen beendigt, und wird frischer Harn mit 8 p. C. fast vollständig gefaultem vermischt, so ist die Zersetzung schon am dritten Tage vollständig. Das kräftigste Zersetzungsmittel ist jedoch der weisse Niederschlag, welcher sich in den Gefässen absetzt, in welchen Harn aufbewahrt wird. *Jacquemart* vermischte 2 Theile desselben mit 100 Theilen frischem Harn, und nach 24 Stunden war die Fäulniss vollständig beendigt. Microscopisch wurde der Niederschlag nicht untersucht.

Diabetischer Harn geht nach einiger Zeit in Gährung über, indem sich der Gährungspilz bildet; gleichzeitig mit der Zersetzung des Zuckers zerfällt auch der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak. Das gleiche tritt auch ein, wenn zu einer reinen Harnstoff- und Zuckerlösung Bierhefe gesetzt wird. Da nun reiner Harnstoff allein durch Hefe nicht zersetzt

wird, so erfolgt seine Zerlegung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker nur durch die chemische Action des letztern.

Oefters wird in gewissen Stadien der Fäulniss, besonders bei Fischen, eine Lichtentwicklung beobachtet; wodurch dieselbe bedingt wird, ist nicht bekannt; von Phosphorwasserstoffgas, wie vermuthet wurde, scheint sie nicht herzurühren, weil sie nach den Versuchen von *D.* u. *R. Cooper* auch bei ausgeschlossener Luft statt findet. Dagegen soll das Irrlicht, welches oft auf Kirchhöfen beobachtet wird, nach neuern Beobachtungen eine Phosphorverbindung sein.

§. 190. *Entstehung der Infusorien.* Ob die Infusorien durch Generatio aequivoca oder durch Saamen entstehen, ist ebenso wenig, wie bei den Pilzen, mit Bestimmtheit bekannt. Die Versuche von *Gay-Lussac*, *Schwann*, *Ure* und in neuester Zeit von *Helmholtz*, haben ausser Zweifel gesetzt, dass die Fäulniss mit Infusorienbildung nicht statt findet, wenn nicht Luft mit den Stickstoff-haltigen Verbindungen in Berührung kommt. Fleisch, Leim und ähnliche Stoffe zeigten nach den Beobachtungen von *Helmholtz*, selbst unter den günstigsten Verhältnissen, in den wärmsten Zeiten des Sommers, wenn sie mit zuvor geglühter Luft oder mit Sauerstoffgas, welches durch Zersetzung des Wassers mittelst des elektrischen Stroms erhalten wurde, zusammen gebracht wurden, während 8 Wochen an Geruch, Geschmack, Ansehen, und ihrem Verhalten zu Reagentien keine Veränderung; aber eine geringe Menge ungeglühter Luft reicht hin, schon nach 2 Tagen die Fäulniss mit Infusorienbildung zu veranlassen.

Gegen eine Generatio aequivoca spricht folgender Versuch von *Helmholtz:* Derselbe füllte eine Cylinderröhre mit der Fäulniss-fähigen Flüssigkeit ganz an, und verschloss dieselbe mit einer Blase, erhitzte sie hierauf auf 100°, wobei sich die kleinste Schadhaftigkeit der Blase zu erkennen gab, und legte sie in eine faulende Flüssigkeit, welche mit der Luft in Berührung stand. Die Fäulniss trat in der eingeschlossenen Substanz bald ein, und gab sich durch den bekannten unangenehmen Geruch, durch Entfärbung von Lakmus, Entwicklung von Gasen etc. zu erkennen; die Flüssigkeit bleibt aber vollkommen klar, Fleischstücke zerfliessen nicht zu einem trüben Brei, sondern behalten trotz der von ihnen ausgehenden Gasentwicklung vollständig ihre Structur, sogar bis zu den Querstreifen der Primitivbündel, werden consistenter, wie hart gekochtes Eiweiss, und bei der microscopischen Untersuchung zeigt sich nicht die geringste Spur von Infusorien oder vegetabilischen Bildungen, auch dauerte die Zersetzung noch fort, wenn die Röhre aus der äussern Flüssigkeit herausgenommen wird. Durch Endosmose konnte von der äussern faulen Flüssigkeit in die innere Röhre eindringen, nicht aber feste Körper, wie organische Keime oder gar lebende Infusorien. Wahrscheinlich zersetzen sich die Substanzen in der durch die Blase

abgesperrten Röhre nicht; denn sonst könnten z. B. Fleischstücke kaum ihre Structur vollständig beibehalten. Die von Aussen eingedrungenen, in Fäulniss begriffenen Stoffe werden sich, auch wenn die äussere Flüssigkeit entfernt, weiter in gasförmige Produkte zersetzen. Dass die Gasentwicklung von den Fleischstücken ausgeht, wie von *Helmholz* beobachtet wurde, ist kein Beweis, dass sich dieselben zersetzen, indem das Gleiche eintreten würde, wenn auch feste unorganische Körper in der innern Röhre eingeschlossen wären.

Nach frühern Versuchen von *Hildebrand* war Fleisch, welches in Kohlensäure- und in Wasserstoffgas (durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisen erhalten) aufbewahrt wurde, nach 51 Tagen noch geruchlos.

§. 191. *Die Fäulniss kann, wie die Gährung, verhindert werden:*

1) *Durch vollständiges Austrocknen;*
2) *durch eine niedrige Temperatur;*
3) *durch Abhaltung von Luft;*
4) *durch chemisch wirkende uud giftige Substanzen.*

Eiweiss, Fibrin, Kleber können in vollständig getrocknetem Zustande Jahre lang aufbewahrt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; und ebenso wenig erleiden sie eine Veränderung, wenn sie in einer Temperatur von 0° und darunter verweilen. Die Zersetzungserscheinungen beginnen bei + 6—7° und steigern sich im Verhältniss, als die Lufttemperatur zunimmt; bei 20—30° treten sie am stärksten hervor.

Zur Einleitung der Fäulniss ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, Luft nothwendig, und schon wenige Blasen reichen dazu hin. Ist sie einmal eingetreten, dann schreitet sie, wenn die sonstigen Bedingungen günstig sind, auch bei abgehaltener Luft voran. Ausschliessung der Luft ist daher ein vorzügliches Mittel, die Fäulniss zu verhindern, und hierauf gründet sich die schon erwähnte *Appert*'sche Methode, Fleisch und andere Thierstoffe aufzubewahren. In Luft-leeren und Luft-dicht schliessenden Gefässen, aus welchen durch heisse Wasserdämpfe die Luft vollständig ausgetrieben wurde, halten sich zubereitete Speisen Monate lang, eine Methode, welche in England angewandt wird, um ganze Mahle nach Ostindien zu befördern. Das Gleiche wird erreicht, wenn die Thierstoffe in Luft-dicht schliessenden Gefässen langsam auf 100° erwärmt werden, ohne Zweifel, weil bei dieser Temperatur die organischen Keime, welche in der eingeschlossenen Luft sich befinden, zerstört werden.

Nach den Beobachtungen von *Swenny* erhalten sich Fleischstücke in ausgekochtem Wasser, wenn dasselbe mit einer Lage Oel bedeckt ist, viele Wochen lang frisch. Werden jedoch die Thierstoffe in ihrem feuchten Zustande, auch bei abgehaltener Luft, einer etwas erhöhten Temperatur ausgesetzt, so bewirkt die Wärme, indem sie die ursprünglichen Affinitätsverhältnisse unter den Elementen hervorruft, die Zersetzung,

welche jedoch mit der eigentlichen Fäulniss nicht verwechselt werden darf.

Eine der ältesten Methode, Fleisch vor der Fäulniss zu schützen, ist, dasselbe längere Zeit in den *Rauch* zu hängen. Wie bei der Verbrennung der organischen Körper §. 172 angegeben ist, bildet sich der Rauch, wenn die Destillationsprodukte zum Theil unverbrannt entweichen. Nur diese können es daher sein, welche durch ihre Verbindung mit dem Fleisch die Fäulniss verhindern. Und in der That haben die Versuche von *Monge, Scholz* und *Berres* gezeigt, dass die *wässerige Flüssigkeit*, welche bei der trockenen Destillation des Holzes gebildet wird, und welche ein Gemenge von Brandölen, Holzgeist und Essigsäure ist (roher Holzessig), diese Fäulniss verhindernde Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade besitzt. Ein wesentlicher Bestandtheil des rohen Holzessigs ist das Kreosot, welchem nach *Reichenbach's* Beobachtungen diese schützende Kraft in hohem Masse zukommt. Thierstoffe, welche nur kurze Zeit mit rohem Holzessig in Berührung waren, trocknen an der Luft nach und nach aus ohne zu faulen. Auch mit Wasser ausgelaugter Russ hat die gleiche Eigenschaft. Eine Stelle in der Historia naturalis L. 16, Cap. 11, von *Plinius* d. Aelt. macht es wahrscheinlich, dass die Aegypter ihre Leichen, um sie vor der Fäulniss zu schützen, ebenfalls in Holzessig legten. Die Wirkung dieser Flüssigkeit besteht wohl darin, dass durch die Verbindung der Brandöle mit den thierischen Stoffen, die letztern zur Ernährung der Infusorien untauglich werden. Ebenso wie der rohe Holzessig verhindert der Gerbstoff durch seine Verbindung mit der thierischen Faser die Fäulniss.

Weingeist von 60—80 Prozent Alkoholgehalt verhindert ebenfalls die Fäulniss, und er wird häufig zur Aufbewahrung von Thierstoffen angewandt. Die Wirkung des Weingeists wird gewöhnlich durch die Annahme erklärt, dass derselbe den thierischen Stoffen das Wasser entziehe und dessen Stelle einnehme; wahrscheinlicher ist jedoch, dass in der weingeistigen Flüssigkeit die thierischen Wesen, welche die Fäulniss bedingen, nicht leben können.

Im gewöhnlichen Leben wird Fleisch am häufigsten durch *Einsalzen* mit *Kochsalz* und *Salpeter* vor der Zersetzung geschützt; dasselbe kann Jahre lang bei Zutritt der Luft und bei einer Temperatur aufbewahrt werden, bei welcher die Fäulniss rasch voranschreitet. Nach *Gannal* gehen todte Thiere nicht in Fäulniss über, wenn sie einige Zeit in eine Auflösung von 2 Theilen Alaun, 2 Theilen Kochsalz und 1 Theil Salpeter gelegt werden, deren spez. Gewicht 1,11 ist. Wird die Fäulniss nicht durch lebende Wesen bedingt, so lässt sich nicht begreifen, warum bei Anwesenheit von Kochsalz dieselbe nicht eintritt. Gleich den genannten Salzen, nur noch besser, wirken Metallsalze, namentlich *schwefelsaures Eisenoxyd* und *Sublimat*, wie überhaupt alle Stoffe, welche die Gährung verhindern, als Schutzmittel gegen die Fäulniss angesehen werden müssen.

§. 192. Schon oben ist angedeutet worden, dass sich an die Produkte der Fäulniss die Excremente der höhern Thiere anschliessen. Die hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte im thierischen Körper, welche wir kennen, sind nun Kohlensäure, Harnstoff und die Bestandtheile der Galle. Es versteht sich von selbst, dass, wenn in bestimmten Perioden das Gewicht des Thieres sich nicht ändert, das Totalgewicht der Excremente gleich sein muss der Summe der aufgenommenen Nahrungsstoffe; bis jetzt ist es aber der Chemie noch nicht gelungen, ausserhalb des Organismus die Proteinverbindungen in dieselben Stoffe zu zersetzen, welche im lebenden Körper gebildet werden. Es ist die Aufgabe der Thierphysiologie, die Veränderungen zu erforschen, welche die aufgenommenen Nahrungsstoffe im thierischen Körper erleiden, um die ausgeschiedenen Produkte zu ersetzen, so wie den Zusammenhang nachzuweisen zwischen den Zersetzungsprodukten und den ursprünglichen Nahrungsstoffen (§. 14). Der eigentliche Vorgang im lebenden Körper ist uns noch gänzlich unbekannt; ja selbst die Produkte, welche in den verschiedenen Stadien der Fäulniss gebildet werden, und welche dem chemischen Experimente zugänglich sind, sind noch unerforscht; auch möchte der lebende Mensch doch noch etwas mehr sein, als ein gewöhnlicher trockener Destillationsapparat, oder eine mit Dampf getriebene Maschine.

Liebig (die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie 138 u. f.) hat aus der Zusammensetzung des Proteins, dessen Formel er in $N_6 C_{48} H_{36} O_{14}$ umänderte, und des Bluts, für dessen Atom er die Formel $N_6 C_{48} H_{39} O_{15}$ festsetzte, die Excremente des thierischen Körpers zu berechnen gesucht, und unter andern folgende Vergleichungen mitgetheilt:

	1 At. Blut	$N_6 C_{48} H_{39} O_{15}$	=	1 At. Choleinsäure	$N C_{38} H_{33} O_{11}$
+	1 „ Wasser	$H O$		1 „ Harnsäure	$N_4 C_{10} H_4 O_6$
	1 „ Sauerstoff	O		1 „ Ammoniak	$N H_3$
		$N_6 C_{48} H_{40} O_{17}$.			$N_6 C_{48} H_{40} O_{17}$.

Für gasfassende Thiere:

	5 At. Blut	$N_{30} C_{240} H_{195} O_{75}$	=	6 At. Urinsäure	$N_6 C_{108} H_{48} O_{30}$
+	9 „ Sauerstoff	O_9		9 „ Harnstoff	$N_{18} C_{18} H_{36} O_{18}$
		$N_{30} C_{240} H_{195} O_{84}$.		3 „ Choleinsäure	$N_3 C_{114} H_{99} O_{33}$
				3 „ Ammoniak	$N_3 H_9$
				3 „ Wasser	$H_3 O_3$
					$N_{30} C_{240} H_{195} O_{84}$.

Für die Metamorphose der Gebilde in dem Fötus der Kuh:

2 At. Protein	$N_{12}\,C_{96}\,H_{72}\,O_{28}$	=	3 At. Allantoïn	$N_{12}\,C_{24}\,H_{18}\,O_{18}$
+ 2 ,, Wasser	$H_2\,O_2$		1 ,, Choloidinsäure (Kindspech ?)	$C_{72}\,H_{56}\,O_{12}$
	$N_{12}\,C_{96}\,H_{74}\,O_{30}$.			$N_{12}\,C_{96}\,H_{74}\,O_{30}$.

Nach Liebig sind:

6 At. Leim	$N_{18}\,C_{108}\,H_{84}\,O_{40}$	=	1 At. Harnsäure	$N_4\,C_{10}\,H_4\,O_6$
			1 ,, Harnstoff	$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$
			4 ,, Wasser	$H_4\,O_4$
			2 ,, Protein	$N_{12}\,C_{96}\,H_{72}\,O_{28}$
				$N_{18}\,C_{108}\,H_{84}\,O_{40}$.

u. s. w. Man vergleiche §. 14.

§. 193. *Wärmeentwicklung bei der Gährung und Fäulniss.* Sowohl die Gährung als die Fäulniss ist mit Wärmeentwicklung verbunden. Bei der Gährung des Zuckers steigt, wenn die Masse bedeutend ist, das Thermometer um 5—8°. Die Wärme, welche frei wird, ist daher bei der grossen Wärmecapacität des Wassers, und da ausserdem bei der Bildung von Kohlensäuregas ein Theil derselben latent wird, nicht unbeträchtlich. Wäre der Zucker eine Verbindung von Kohlensäure und Weingeist, oder wären überhaupt die Elemente desselben den ursprünglichen Affinitäten gemäss mit einander verbunden, so müsste bei seinem Zerfallen in Kohlensäuregas und Weingeist Wärme gebunden werden, und das Thermometer sinken. Indem aber der Sauerstoff des Zuckers zersetzend auf die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radicale einwirkt, und mit einem Theil der Kohlenstoffatome Kohlensäure bildet, muss fast ebenso viel Wärme entwickelt werden, als bei der directen Verbrennung der Kohle in Sauerstoff. Die bei der Gährung und Fäulniss frei werdende Wärme kann als directer Beweis angesehen werden, dass die Atome der organischen Stoffe nicht auf unorganische Weise mit einander verbunden sind. Findet bei der Zersetzung von organischen Verbindungen keine Bildung unorganischer statt, sondern zerfallen dieselben nur in neue organische Körper niederer Ordnung, so wird entweder keine, oder nur eine schwache Wärmeentwicklung beobachtet.

Werden feuchte Pflanzenstoffe bei einer Temperatur, bei welcher die Fäulniss rasch eintritt, in Haufen auf einander geschichtet, so findet im Innern derselben, wo die Luft nicht eindringt, eine Erwärmung statt, die Masse fängt an zu dämpfen, und die Hitze steigert sich oft bis zur Entzündung. Hier wird die Zersetzung allein nur durch die grössern Affinitäten bedingt.

§. 194. *Thierische Wärme.* Lebende Thiere, namentlich Säugethiere und Vögel, sind eine beständige Quelle für die Wärme. Ihre Temperatur ist stets höher, als die der sie umgebenden Luft, welche ununterbrochen denselben Wärme entzieht. Die thierische Wärme erleidet im normalen Zustand nur höchst unbedeutende Veränderungen, und es muss daher durch den Lebensact der Thiere in demselben Verhältniss Wärme frei werden, in dem ihnen von Aussen Wärme entzogen wird. Im thierischen Körper gehen gleichzeitig, unter dem Einflusse des Nervensystems, zwei Prozesse neben einander vor; der eine ist der Assimilations- oder vitale, der andere der Ausscheidungs- oder chemische Prozess (§. 14); das Ganze wird mit Stoffwechsel bezeichnet. Dieser Stoffwechsel findet an allen Punkten des thierischen Körpers statt, und in dem Momente, als das arterielle Blut neue Stoffe zuführt, werden die zersetzten von dem venösen aufgenommen. Bei der Zersetzung zerfallen die organisirten höhern organischen Verbindungen, welche zur Ernährung gedient haben, wie bei der Fäulniss, in Kohlensäure, Harnstoff und in andere niedrigere organische Verbindungen. Diese Zersetzung ist aber nothwendig mit einer Wärmeentwicklung verbunden, und da dieselbe in allen Theilen des thierischen Körpers und ununterbrochen statt findet, so folgt hieraus, dass wenigstens ein Theil der thierischen Wärme durch den chemischen Prozess bedingt wird. Der durch den Athmungsprozess mit dem Blute in Berührung kommende Sauerstoff bewirkt in demselben keine directe Oxydation, sondern er wird von dem Blute oder von bestimmten Bestandtheilen desselben aufgenommen. In dem arteriellen Blute finden sich daher Sauerstoff-reichere Verbindungen vor, als in dem venösen, und bei der Zersetzung muss eine dem aufgenommenen Sauerstoff entsprechende grössere Menge von Kohlensäure gebildet werden. Schon *Lavoisier* und *Laplace* haben die Vermuthung ausgesprochen, dass wenn sich ein Thier in fortdauernd ruhigem Zustande befinde, und der thierische Haushalt ungestört ihren Gang gehe, angenommen werden könne, dass die Wärme durch den eingeathmeten Sauerstoff, indem er sich mit dem Kohlenstoff des Bluts zu Kohlensäure verbinde, hervorgebracht werde. Diese Ansicht wurde in neuester Zeit besonders von *Liebig* wieder aufgenommen; und von verschiedenen Seiten wurden Versuche angestellt, welche beweisen sollen, dass in der That der eingeathmete, mit dem Blut in Verbindung getretene Sauerstoff vollkommen ausreiche zur Erklärung der thierischen Wärme. Der thierische Körper wird mit einem schlecht ziehenden Ofen verglichen, in welchem Holz unvollkommen ver

brennt. Die eingenommenen Nahrungsstoffe bilden das Brennmaterial, Fäces sind gleich der Asche, Harnstoff und Galle entsprechen dem Russ und den Brandölen etc. (man vergleiche im speciellen Theil: Blut).

§. 195. *Gährung und Fäulniss unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Verwesung; Vermoderung.* Die Gährung und Fäulniss unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft kommen in ihren Endresultaten mit der Verbrennung der organischen Körper überein. Die in Fäulniss begriffenen Stoffe absorbiren nach und nach so viel Sauerstoff, als zur vollständigen Oxydation ihrer Kohlen- und Wasserstoffatome nöthig ist; nur geht der Oxydationsprozess langsamer von statten, als die eigentliche Verbrennung, und bevor derselbe beendigt ist, werden eine Reihe neuer, aber meistens noch nicht untersuchter organischer Verbindungen gebildet, von denen sich manche durch grosse Beständigkeit auszeichnen, und bis auf einen gewissen Grad der Einwirkung des Sauerstoffs widerstehen. Je feiner zertheilt der faulende Körper ist, je höher die Temperatur und je ungehinderter die Luft auf denselben einzuwirken vermag, desto rascher schreitet die Zersetzung voran. Diese Oxydationen stehen aber mit der eigentlichen Gährung und Fäulniss nicht in Verbindung, und erfolgen unabhängig von derselben, wesshalb das Nähere dieser Erscheinungen später bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf die organischen Verbindungen angegeben wurde.

Essiggährung. Nur die Verwandlung des Weingeists in Essigsäure erfolgt unter Verhältnissen, welche mit den Gährungen im Zusammenhang zu stehen scheinen. Wie bekannt, ist der Weingeist eine sehr beständige organische Verbindung, und derselbe erleidet weder für sich, noch vermischt mit Wasser an der Luft eine Zersetzung. Wird aber Wasser-haltiger, mit Hefe vermischter Weingeist bei einer Temperatur von 25—35° mit der Luft in Berührung gelassen, so wird Sauerstoff absorbirt, welcher durch theilweise Oxydation den Weingeist in Essigsäure verwandelt. Der Sauerstoff bildet zuerst mit 2 At. Wasserstoff des Aethyls Wasser, wodurch dasselbe in Acetyl übergeht; so entsteht im Anfang aus Aethyloxydhydrat (Weingeist) Acetyloxydhydrat (Aldehyd), welches durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff sich zu Essigsäurehydrat oxydirt.

	1	At.	Weingeist	$= C_4 H_5 O + HO.$
$-$	2	„	Wasserstoff	$= H_2$
$=$	1	„	Aldehyd	$= C_4 H_3 O + HO.$
$+$	2	„	Sauerstoff	$= O_2$
$=$	1	„	Essigsäurehydrat	$= C_4 H_3 O_3 + HO.$

Eiweiss, Kleber, und vegetabilische Stoffe, welche dieselben enthalten, so der Saft der Runkelrüben, bewirken ebenfalls die Oxydation des Weingeists; je mehr Berührungspunkte zwischen der Luft und dem Weingeist gegeben sind, desto schneller erfolgt dieselbe. Während aber der Zucker allein nur unter Mitwirkung der Hefe in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, findet die Oxydation des Weingeists auch unter Mitwirkung von fein zertheiltem Platin statt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei der sogenannten Essiggährung der Lebensakt der Hefe keinen Antheil hat, und dass dieselbe zu den Zersetzungen zu rechnen ist, welche im folgenden Abschnitte sich zusammengestellt finden.

Im Weinessig, Bieressig, ferner in Essig, in welchem organische Substanzen aufbewahrt wurden, bildet sich eine Schimmelpflanze, welche zur Gattung Mycoderma Pers. gehört, und gewöhnlich Essigmutter genannt wird. In dem Verhältniss, als sich die Pflanze vermehrt, verschwindet die Essigsäure, und zuletzt bleibt nur Wasser zurück. Die Pflanze ist Stickstoff-haltig, sie gibt an Essigsäure und Kali Protein ab und hinterlässt nach dem Verbrennen keine Asche. Sie ernährt sich von der Essigsäure und den vorhandenen Proteinverbindungen. Nach *Mulder* (Annal. der Pharmaz. 46; 213) kann die Essigmutter als bestehend aus Cellulose und Protein betrachtet werden.

	1 At.	Protein	$= N_5 C_{40} H_{31} O_{12}$	(Formel von Mulder.)
+	4 ,,	Cellulose	$= C_{96} H_{84} O_{84}$	
=		Mycoderma	$= N_5 C_{136} H_{115} O_{96}$.	

Die Cellulose bildet sich nach *Mulder* aus den Bestandtheilen der Essigsäure und des Wassers.

	24 At.	Essigsäure	$= C_{96} H_{72} O_{72}$
+	12 ,,	Wasser	$= H_{12} O_{12}$
=	4 ,,	Cellulose	$= C_{96} H_{84} O_{84}$.

Die Essigmutter steht daher in einem ganz andern Verhältniss zum Weingeist und zur Essigsäure, als die Hefe zum Zucker und zum Weingeist (man vergl. §. 177).

Ganz unter den gleichen Verhältnissen, unter denen der Weingeist in Essigsäure übergeht, verwandelt sich der Holzgeist in Ameisensäure, das Fuselöl in Baldriansäure, und wahrscheinlich entsteht die Buttersäure aus einer entsprechenden Verbindung, welche ihrer Bildung vorangeht.

III.

Zersetzungen der organischen Stoffe unter Mitwirkung polarer Elemente und polarer Verbindungen.

§. 196. *Polar werden diejenigen Elemente und Verbindungen genannt, welche das Vermögen besitzen, wie die Wärme oder wie eine in Zersetzung begriffene organische Substanz* (§. 176), *durch Steigerung der Affinitäten Verbindungen und Zersetzungen organischer Körper zu veranlassen, ohne sich mit den neu gebildeten Produkten zu vereinigen.*

Während die meisten Elementarstoffe sich im isolirten Zustande indifferent verhalten, und, auch bei unmittelbarer Berührung, nur mit einander in Verbindung treten, wenn ihre chemische Anziehungskraft durch Wärme oder durch prädisponirend wirkende Stoffe erhöht wird, vereinigen sich die Salzbilder mit fast allen Elementen direct und meistens mit starker Wärme- und Lichtentwicklung; dasselbe Verhalten zeigt, obgleich in minderm Grade, der Phosphor. Dieses grosse Verbindungsvermögen äussern die genannten Körper selbst auch gegen die sogenannten elektro-negativen Elemente, also gegen Stoffe, mit welchen sie in den chemischen Verhältnissen übereinkommen. Dasselbe kann daher nicht allein von dem chemischen Gegensatze abgeleitet werden, wie überhaupt das Verbindungsvermögen der Körper mit den eigentlichen Verwandtschaftsgrössen in keinem Zusammenhang steht. Da nun die Wirkung der Wärme bei der Verbindung der Körper in der Hervorrufung und Steigerung des polar-chemischen Gegensatzes beruht, so folgt, dass die Salzbilder und der Phosphor sich bei ihren directen Verbindungen schon in dem Zustande befinden müssen, in den die andern Elemente erst durch Wärme versetzt werden, d. h. sie müssen selbst in einem chemisch polaren Zustande sein, und in Folge desselben das Vermögen besitzen, in andern Körpern, mit denen sie in unmittelbare Berührung kommen, den gleichen Zustand hervorzurufen, und die Verbindung wird, unter sonst gleichen Bedingungen, um so leichter von statten gehen, je grösser die Polarität der einwirkenden Körper ist.

Bei andern polaren Elementen, wie bei *Platin*, *Iridium*, *Osmium*, *Palladium* und *Rhodium* wirken theils physicalische Verhältnisse der Verbindung mit andern Körpern entgegen, theils wird die wechselseitige, durch das polare Element erregte Anziehung nicht bis zur Verbindung gesteigert. Die polare Wirkung dieser Elemente ist aber oft gross genug, um die Verbindung anderer

Substanzen, welche mit ihnen in unmittelbare Berührung gebracht werden, und welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vereinigen, zu veranlassen, oder die Zersetzung bei organischen Körpern durch Vermehrung der ursprünglichen Affinitäten zwischen den Elementen derselben zu bedingen, ohne mit den Produkten der Verbindung und Zersetzung sich zu vereinigen.

Die Wirkung, welche diese polaren Elemente ausüben, wächst im Verhältniss ihrer Vertheilung nicht allein wegen der grössern Oberfläche, welche sie den Substanzen darbieten, sondern auch wegen des porösen Zustandes, in welchem sie die Fähigkeit haben Gase zu condensiren, und oft schon durch diese Verdichtung, wenn sie mit denselben in Berührung kommen, so viel Wärme frei machen, dass diese allein schon hinreicht, die genannten Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen hervorzubringen, wie denn auch organische Kohle, poröser Bimsstein etc. die Verbindung und Zersetzung gasförmiger Körper zu veranlassen im Stande sind (man vergl. Einleitung).

Nach den in der Einleitung (S. 9—13) ausgesprochenen Grundsätzen bietet jede Verbindung einen polar chemischen Gegensatz dar, und in demselben wurde die Ursache erkannt, dass chemische Verbindungen sich leichter mit einander vereinigen, als die Elemente selbst. Wirken chemische Verbindungen auf Elemente ein, so veranlassen sie in denselben eine polare Vertheilung, in deren Folge z. B. selbst solche Metalle von der Salpetersäure leichter als in reinem Sauerstoffgas oxydirt werden, deren Oxyde mit derselben keine Verbindungen eingehen. Aus demselben Grunde zersetzen sich Schwefel-, Selen- und Jodwasserstoff mit Sauerstoff in Berührung gebracht, augenblicklich unter Bildung von Wasser, während Wasserstoff und Sauerstoff im reinen Zustande nicht auf einander einwirken etc. Die chemischen Verbindungen befinden sich daher in demselben Zustand, wie die polaren Elemente. Starke Säuren und Salzbasen gleichen den Salzbildern und dem Phosphor; sie bewirken öfters im concentrirten Zustande durch ihre chemischen Eigenschaften eine solche Umsetzung in den Atomen der organischen Substanz, dass neue gewöhnlich chemisch entgegengesetzte Körper gebildet werden, welche sich mit den einwirkenden Säuren und Basen vereinigen, oder sie veranlassen die Bildung gepaarter Säuren und Basen. Aber nicht immer steigert sich die Wirkung der chemischen Verbindungen bis zu dem genannten Grade, und sie besteht oft nur, wie beim Platin, in einer schwachen Steigerung der Polaritätsverhältnisse zwischen den Atomen der organischen Substanz, in deren Folge Verbindungen und Zersetzungen eintreten, mit

deren Produkte sich die erwirkenden Körper nicht vereinigen. Hieher gehört die Wirkung von verdünnten Säuren auf Stärke, Zucker, Bilin etc., ferner die, welche scheinbar indifferente organische Verbindungen, wie Diastase, Pepsin sowohl auf Stickstoff-freie, als Stickstoff-haltige indifferente organische Stoffe höherer Ordnung ausüben. In den meisten Fällen ist es aber noch ungewiss, ob der die Zersetzung einer organischen Verbindung bewirkende organische Körper während derselben keine Veränderung erleide, und vielleicht müssen hieher auch die Zersetzungen des Amygdalins, des Salicins und der Myronsäure durch Synaptas gerechnet werden, welche bei den Gährungen mitgetheilt worden sind. In diesem Abschnitt ist nur von den Verbindungen und Zersetzungen die Rede, mit deren Produkten sich der einwirkende polare Körper nicht verbindet, und welche oft auch schon durch Erwärmung auf 100° bis 120° hervorgebracht werden können. Dieselben sind verschieden:

1) *nach der einwirkenden polaren Substanz;*
2) *nach der organischen Verbindung, welche der Zersetzung unterworfen wird,*
3) *nach der Mitwirkung anderer chemisch wirkender Stoffe, namentlich des Sauerstoffs.*

§. 197. *Wirkung verdünnter Säuren.* Stärke, Gummi, Rohrzucker, Milchzucker verwandeln sich, wenn ihre wässerigen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, Weinsteinsäure Kleesäure etc. einige Zeit gekocht werden, entweder in Frucht- oder in Traubenzucker.

	1 At.	Stärke, Gummi / Rohr- oder Milchzucker	$= C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
+	2 „	Wasser	$= H_2\ O_2$
=	1 „	Fruchtzucker / Traubenzucker	$= C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

Da die genannten Verbindungen jedenfalls höherer Ordnung sind, so besteht die Zersetzung ohne Zweifel darin, dass der basische Bestandtheil den Wasserstoff und der saure den Sauerstoff des Wassers aufnimmt.

Wird zu *Stärkekleister* etwas Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure etc., oder auch eine stärkere organische Säure gesetzt, so wird derselbe sogleich dünnflüssig, wie Wasser. Beim Kochen verwandelt sich die Stärke erst in Dextrin und dann in Trauben- oder Stärkezucker. Aus den Untersuchungen von *Brunner* (Pogg. Annal. 34; 328) hat sich ergeben, dass 100 Theile Stärke mit 3 bis 4 Theilen Schwefelsäure und mit 3—400 Theilen Wasser 7—9 Stunden lang gekocht, 107,01 Theile

Zucker liefern. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung hängt von der Quantität der Säure und von der Temperatur der siedenden Flüssigkeit ab. Die Säure erleidet nicht die geringste Veränderung, und kann nach der Operation wieder vollständig durch Baryt niedergeschlagen werden.

Wird eine Auflösung von *Rohrzucker* auf gleiche Weise mit einer verdünnten stärkern Säure gekocht, so geht er in Fruchtzucker über; *Milchzucker*, *Inulin* und *Gummi* mit 50—60 Theilen Wasser und 2 Proz. Schwefelsäure einige Zeit gekocht, gehen in Stärkezucker über.

Die gleiche Wirkung hat auch die ausgewaschene Hefe auf den Rohrzucker, indem sie denselben in Fruchtzucker verwandelt. Es ist S. 231 angegeben, dass die Wirksamkeit der Hefe durch Säuren erhöht wird. Wird Rohrzucker mit der sauren Hefe zusammengebracht, so ist anzunehmen, dass durch die Säure der Rohrzucker in Fruchtzucker und dieser dann durch die Hefe in Kohlensäure und Weingeist übergeführt wird.

Dauert die Einwirkung der Säure, nachdem der Frucht- und Traubenzucker gebildet sind, noch fort, so zersetzen sich dieselben, wenn die Operation im luftleeren Raum vorgenommen wird, nach den Untersuchungen von *Mulder* zum Theil in Glucinsäure, zum Theil in Ulminsäure, Ameisensäure und Wasser.

$$\begin{array}{c} 3^{1}/_{2}\text{ At. Zucker} \\ C_{42}H_{35}O_{35} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 1\text{ At.} & \text{Ulmin} & C_{40}\,H_{16}\,O_{14} \\ 1\text{ „} & \text{Ameisensäure} & C_{2}\,H_{0}\,O_{3} \\ 18\text{ „} & \text{Wasser} & \underline{\qquad H_{18}\,O_{18}} \\ & & C_{42}\,H_{35}\,O_{35}. \end{array} \right.$$

Hat zugleich die Luft Zutritt, so wird Sauerstoff absorbirt, die Glucinsäure verwandelt sich zum Theil in Apoglucinsäure, und die Ulminsubstanzen in Humin und Huminsäure.

$$\begin{array}{lll} & 3\text{ At. Glucinsäure} & = C_{24}\,H_{15}\,O_{15} \\ + & 12\text{ „ Sauerstoff} & = \underline{\qquad\qquad O_{12}} \\ & & \quad C_{24}\,H_{15}\,O_{27} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 1\text{ At.} & \text{Apoglucinsäure} & C_{18}\,H_{10}\,O_{10} \\ 6\text{ „} & \text{Kohlensäure} & C_{6}\qquad O_{12} \\ 5\text{ „} & \text{Wasser} & \underline{\qquad H_{5}\,O_{15}} \\ & & C_{24}\,H_{15}\,O_{17}. \end{array} \right.$$

und

$$\begin{array}{lll} & 1\text{ At. Ulminsäure} & = C_{40}\,H_{14}\,O_{12} \\ + & 2\text{ „ Sauerstoff} & = \underline{\qquad\qquad O_{2}} \\ & & \quad C_{40}\,H_{14}\,O_{14} \end{array} = \begin{array}{lll} 1\text{ At.} & \text{Huminsäure} & C_{40}\,H_{12}\,O_{12} \\ 2\text{ „} & \text{Wasser} & \underline{\qquad H_{2}\,O_{2}} \\ & & C_{40}\,H_{14}\,O_{14}. \end{array}$$

Aehnliche Zersetzungen erleiden jedoch die genannten indifferenten Verbindungen schon durch blosses Kochen mit Wasser. Wird nach den Untersuchungen von *Ventzke* und *Souberain* eine concentrirte Lösung von Rohrzucker bei freiem Luftzutritt und unter steter Erneuerung des Wassers constant bei 105—106° gekocht, so geht er in Syrupzucker über. Ebenso verändert sich der Fruchtzucker; beständiger jedoch ist der Traubenzucker. Die Veränderungen, welche beim Kochen eintreten, lassen sich am besten durch die optischen Verhältnisse beobachten. So lenkt der Rohrzucker das polarisirte Licht nach rechts und der Frucht-

zucker nach links ab, während das Ablenkungsvermögen für den Syrupzucker 0 ist. In dem Verhältniss, als die Veränderungen während des Kochens voranschreiten, ändert sich daher das Drehungsvermögen. Ebenso werden Thierstoffe, wie Fleisch, die Haut etc. durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt. In diesen Fällen bewirkt allein die Wärme die Zersetzung.

Eine wässerige Lösung von Bilin mit einer verdünnten Säure gekocht, zerfällt nach einiger Zeit vollständig in Fellinsäure, Cholinsäure, Dyslisin etc.

§. 198. *Wirkung der Diastase.* In dem Gerstenmalze und ebenso in den Saamen der andern Getreidearten findet sich eine eigenthümliche Stickstoff-freie Substanz, welche Diastase genannt wird, und wie die Säuren das Vermögen besitzt, Stärke zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker zu verwandeln, worauf sich die Darstellung von Weingeist aus Stärkemehl-haltigen Stoffen gründet (Frucht- und Kartoffelbranntwein, Bier).

Wird die Diastase zu Stärkekleister gesetzt, und derselbe 20—30 Minuten in eine Temperatur von 70—80° gebracht, so verliert er seine dicke Consistenz, wird klar und flüssig wie Wasser; nach dem Abdampfen bleibt ein Gemenge von Dextrin und Traubenzucker. Nach den Versuchen von *Guerin* sind die Produkte, welche durch Einwirkung der Diastase gebildet werden, abhängig von der Dauer derselben, von der Temperatur, der Menge des anwesenden Wassers und der Quantität der zugesetzten Diastase. 100 Theile Stärke, 1000 Theile Wasser und 1,7 Diastase geben nach 3 Stunden bei einer Temperatur von 70° 17,58 Theile Traubenzucker. Dieselbe Menge Stärke in 3900 Wasser gelöst und mit 6,13 Diastase zusammengebracht, lieferten nach 1 Stunde bei 60° 86,91 Traubenzucker.

§. 199. *Wirkung des Pepsins.* An die Wirkung der Diastase auf Stärke schliesst sich die des Pepsins auf die Stickstoff-haltigen Nahrungsstoffe bei der Verdauung an. *Eberle* zeigt zuerst, dass sehr verdünnte Salzsäure unter Mitwirkung der Schleimhaut des Magens, eine viel grössere Menge Nahrungsstoffe aufzulösen vermag, als ohne dieselbe. *Schwann* suchte die Substanz, welche auf ähnliche Weise bei der Verdauung wirke, wie die Diastase bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker, zu isoliren, und nannte sie Pepsin. Nach den Untersuchungen von *Wassmann* ist die Drüsenhaut des Magens die hauptsächliche Quelle des Verdauungsprinzips, und die eigentliche Kraft der Drüse liegt in der grumösen Materie derselben. *Vogel, d. J.*, welcher das Pepsin isolirt hat, fand dasselbe Stickstoff-haltig. Das Pepsin zeigt aber seine lösende Kraft nur bei Anwesenheit etwas freier Säure, welche sich, wie bekannt, immer im Magensafte

während der Verdauung vorfindet. Wird nach *Sandras* und *Bouchardat* zu 10000 Theilen Wasser 6 Theile wässerige Salzsäure gesetzt, so vermag die erhaltene Flüssigkeit Fleisch, hart gekochtes Eiweiss, Kleber etc. in eine durchsichtige aufgequollene Gallerte zu verwandeln. Wird aber zu dem schwach sauren Wasser etwas Pepsin gesetzt, so erfolgt vollständige Lösung.

Identisch mit der Wirkung des Pepsins ist ohne Zweifel die des *Labs*, indem nach *Deschamps* die Wirksamkeit desselben von der Schleimheit des Magens herrührt. Die Gerinnung der Milch durch Lab besteht darin, dass ein Theil Milchzucker durch das Lab in Milchsäure verwandelt wird, welche sich mit dem Alkali des Kässtoffs verbindet, und dadurch der letztere, welcher im reinen Zustande unlöslich ist, abgeschieden wird.

§. 200. Die Zersetzung, welche die organischen Verbindungen unter Mitwirkung von Ferment oder von polaren Elementen und Verbindungen erleiden, wird gewöhnlich *freiwillige Zersetzung* genannt. Werden die äussern Ursachen, unter denen dieselbe eintritt, nicht berücksichtigt, so lassen sich die Veränderungen, wie sich aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt, folgendermassen zusammenfassen:

Zersetzungen bei abgehaltener Luft:

1) Einfache Umsetzung der Elementarbestandtheile, ohne Bildung mehrerer Verbindungen.
2) Umsetzung der Elementarbestandtheile, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, und Bildung einer Verbindung von complexerer Zusammensetzung.
3) Umsetzung der Elementarbestandtheile und Bildung mehrerer Verbindungen, theils unter Aufnahme der Elemente des Wassers, theils ohne dieselben; es bilden sich Kohlensäure, Wasser und Ammoniak und eine oder mehrere organische Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung.

Zersetzungen bei Zutritt der Luft:

Aufnahme von Sauerstoff, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, und Bildung neuer organischer Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung.

Berzelius (dessen Lehrbuch 4te Aufl. 8; 388) betrachtet ebenfalls die Zersetzung organischer Stoffe in freier Luft, als einem langsamen, mehr oder weniger vollständigen Verbrennungsprozess. Kommt die Luft mit allen Theilen der organischen Substanz vollständig in Berührung, so sind die Endprodukte nur Kohlensäure und Wasser. Wird aber die Luft abgehalten, oder ist der Zutritt derselben auf einen gewissen Grad gehemmt, so verbinden sich die Bestandtheile der in Zersetzung begriffenen Substanz zu neuen, aus Kohlen-, Wasser und Sauerstoff be-

stehenden Verbindungen. So erfolgt die Zersetzung des Traubenzuckers in Kohlensäure und Weingeist auf die Weise, dass der Zucker in zwei Theile zerlegt wird; der eine Theil reducirt den andern, es bildet sich Kohlensäure, während der andere desoxydirte Theil sich mit dem vorhandenen Wasserstoff zu Weingeist vereinigt. Zersetzen sich Pflanzenstoffe unter Wasser, so werden dieselben extrahirt, und die auflöslichen Theile auf der Oberfläche des Wassers durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und dadurch zugleich die in Wasser gelösten Sauerstofftheile entfernt. Der unaufgelöste Theil wird dadurch vor der Zersetzung, bei welcher die Luft thätig ist, geschützt, und erst wenn alle auflöslichen Theile zerstört sind, dringt der Sauerstoff auch in das Wasser ein, und veranlasst die Zersetzung desselben. Dieselbe geht aber nur langsam von statten, und sind grosse Massen von Pflanzenstoffen auf dem Boden im Wasser zusammengehäuft, ohne von der Luft berührt zu werden, so können sie Jahrtausende der gänzlichen Zerstörung widerstehen.

Liebig (Annal. der Pharmaz. 30; 250) hat versucht, bestimmte Definitionen für die Erscheinungen der freiwilligen Zersetzung zu geben. Der Grund der Zersetzung findet derselbe gleichfalls in dem Streit der ursprünglichen Verwandtschaft über die Kraft, mit welcher die Bestandtheile in den organischen Atomen zusammengehalten werden. Dieser Einfluss der ursprünglichen Affinitäten der die organische Verbindung constituirenden Elementarbestandtheile unter einander, und das Streben, die organische Zusammensetzung zu vernichten, bezeichnet *Liebig* mit *chemischer Differenz.* Sobald dieselbe durch irgend eine Ursache das Uebergewicht über die Verwandtschaft bekommt, durch welche das organische Radical zusammengehalten wird, tritt Zersetzung ein. Die Veränderungen, welche die organischen Atome durch fremde Ursachen erleiden, insofern dieselben eine neue Ordnung der Elemente veranlassten, wird mit *organischer Metamorphose* bezeichnet. Der Erfolg dieser Metamorphose ist entweder ein Zerfallen des zusammengesetzten Atoms in zwei oder mehrere zusammengesetzte Atome von gleicher oder ungleicher Zusammensetzung — *Polymorphose,* oder ein Zusammentreten von zwei oder mehreren einfachern Atomen zu *einem* Atom höherer Ordnung — *Symmorphose.* Die Erscheinungen, welche die Metamorphosen darbieten, sind verschieden, je nachdem die Luft zugelassen oder abgehalten wird.

Unter *Fäulniss* begreift *Liebig* alle freiwilligen Zersetzungen, welche bei Ausschluss der atmosphärischen Luft erfolgen. Die Zersetzung wird bedingt, durch Verbrennung von einem oder mehreren Elementen der Substanz, auf Kosten des in der organischen Substanz vorkommenden Sauerstoffs, oder auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, oder beider zugleich. Die Gährung ist ein Fäulnissprozess ohne Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Die Fäulniss entsteht in Folge einer Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Elemente eines zusammengesetzten organischen Atoms. Das Endresultat ist eine neue Ordnung der Elemente, welche ausschliesslich *abhängig* ist von den besondern

Verwandtschaften, welche die Elemente unter einander haben, indem keine Art von Prädisposition auf dieselbe einwirkt; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente meistens Theil an der Umsetzung haben. Die Metamorphosen, welche die *Stickstoff-freien Verbindungen* erleiden, bestehen 1) *in einer Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Substanz*, es entsteht auf der einen Seite ein Oxyd des Kohlenstoffs, und auf der andern eine oder mehrere Verbindungen, welche allen Wasserstoff enthalten, oder 2) in der *Bildung von Wasser* und einer organischen Verbindung, welche allen Kohlenstoff enthält. So zerfällt der Zucker durch Ferment in Kohlensäure und Weingeist, und durch Säuren in Ulmin und Wasser. In *Stickstoff-haltigen Verbindungen* geht die Metamorphose der Fäulniss leichter von statten, theils weil die chemische Differenz ihrer Bestandtheile grösser ist, theils wegen der grössern Anzahl der Atome, aus welchen sie meistens bestehen. Die grössere chemische Differenz liegt in der Verwandtschaft des Kohlenstoffs, oder des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einerseits, und der *einseitigen* Verwandtschaft, welche der *Stickstoff* zum Wasserstoff besitzt. Alle Stickstoff-haltigen Materien, in denen die Mannigfaltigkeit und Leichtigkeit der Veränderungen, die sie durch die Einwirkung chemischer Agentien erfahren, eine auffallende Zusammengesetztheit erkennen lässt, oder in welchen die chemische Differenz ihrer Elemente überwiegend gross ist, unterliegen, wenn ihnen die Bestandtheile des Wassers dargeboten werden, der Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur. Ameisensäure und Ammoniak sind die Produkte der Fäulniss der Blausäure und des Wassers, so wie Kohlensäure und Ammoniak die des Hydrats der Cyansäure.

Verwesung ist nach *Liebig* der Inbegriff aller Veränderungen, welche organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung der Luft erleiden, wenn sie sich im befeuchteten Zustande befinden. Sie ist eine Verbrennung in niedriger Temperatur, in welcher die Elemente der Substanz, je nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, ungleichen Antheil nehmen. *Liebig* stellt in letzter Beziehung den Grundsatz auf: dass in einem aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden und in Verwesung begriffenen Körper, sich ein Theil oder auch aller Wasserstoff, als der verbrennlichste Bestandtheil, zuerst und ausschliesslich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet, während der Sauerstoff der organischen Substanz sich entweder mit den übrigen Elementen zu einem oder mehreren an Wasserstoff ärmern Oxyden vereinigt, oder sich mit einem Theil Kohlenstoff zu Kohlensäure verbindet, welche sich von den übrigen Elementen trennt. Der Kohlenstoff der Substanz vereinigt sich allein und direct nicht eher mit dem einwirkenden Sauerstoff, als bis aller in der Verbindung vorkommende Wasserstoff in Wasser verwandelt ist. Wird bei dem Akte der Verwesung mehr Sauerstoff aufgenommen, als die Menge des in Wasser verwandelten Wasserstoffs entspricht, so ist ein Wasserstoff-ärmeres Oxyd entstanden, welches die Fähigkeit besitzt, sich höher zu oxydiren. Der

Prozess, bei welchem durch den Sauerstoff der Luft der Wasserstoff oxydirt, und der Sauerstoff der Substanz sich mit der Kohle zu Kohlensäure verbindet, bezeichnet *Liebig* mit dem Namen der *Vermoderung*. Der von *Liebig* aufgestellte Satz wird jedoch durch die bekannten Thatsachen nicht allgemein unterstützt. Es sind Fälle bekannt, wo unstreitig bei der Verwesung die Kohlensäure auf Kosten des einwirkenden Sauerstoffs entwickelt, und andere, wo sie durch den Sauerstoff der Substanz gebildet wird. Bei der Bildung der neuen Produkte kommen ausser der ursprünglichen Verwandtschaft auch deren chemische Eigenschaften in Betracht (man vergl. §. 126—136).

Die meisten Zersetzungen der Verbindungen höherer Ordnung bestehen in der Bildung neuer Radicale, indem sich die Bestandtheile derselben wechselseitig austauschen. So gibt ameisensaures Ammoniak beim Erhitzen Blausäure und Wasser, indem sich der Kohlenstoff des Formyls mit dem Stickstoff des Ammoniaks zu Cyan verbindet. Cyansäurehydrat setzt sich in Oximid um, indem der Stickstoff der Cyansäure mit dem Wasserstoff des Wassers Imid bildet, während der Kohlenstoff des Cyan sich mit dem Sauerstoff zu oxatyliger Säure vereinigt. Der Harnstoff zerfällt bei der Fäulniss in Kohlensäure und Ammoniak, ebenso, wie der Zucker in Kohlensäure und Weingeist. Ist der Harnstoff basisch oxatyligsaures Amid, so bildet die oxatylige Säure durch Oxydation die Kohlensäure und das Amid durch Aufnahme von Wasserstoff das Ammoniak. Es ist daher wahrscheinlich der Zucker eine Verbindung von oxatyliger Säure oder Kleesäure oder einer polymeren Verbindung derselben mit einem basischen Oxyde; die erstere liefert bei der Gährung der Kohlensäure, und das letztere durch Desoxydation den Weingeist.

Mitscherlich's Lehre vom Contact. Da bei den Zersetzungen der organischen Verbindungen durch die Gährung und Fäulniss und durch die Einwirkung polarer Elemente und Verbindungen, die Elemente der einwirkenden Stoffe an den Produkten der Zersetzung keinen Theil nehmen, und bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker die Schwefelsäure nicht verändert wird, und nach beendigtem Prozess wieder durch Baryt vollständig gefällt werden kann, und ebenso bei der Essigsäurebildung aus Weingeist das Platin unverändert bleibt, demnach Bildung von chemischen Verbindungen und Trennungen derselben eintreten, ohne dass sichtbare Affinitätserscheinungen beobachtet werden, so hat *Mitscherlich* angenommen, *dass die Oberfläche gewisser Stoffe das Vermögen besitze, gleich wie die Wärme die Ursache, welche verhindere, dass Substanzen sich verbinden, welche eine chemische Verwandtschaft zu einander haben, aufzuheben.* Die Stoffe, welche diese Eigenschaften besitzen, nennt er *Contact-Substanzen*, und die Verbindungen und Trennungen erfolgen durch blosse Berührung mit denselben. *Mitscherlich* äussert sich hierauf folgendermassen: „Auf „dieselbe Weise, wie die Wärme, wirken verschiedene Substanzen, „welche mit den Körpern, die sie zersetzen und verbinden, in un-

„mittelbare Berührung kommen müssen. Das Platin ist für die Theorie „dieser Erscheinungen bei weitem am wichtigsten gewesen, und zwar „ist die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs vermittelst des„selben die auffallendste Erscheinung. Dass nur, wenn eine unmittel„bare Berührung statt findet, die Verbindung erfolgt, sieht man dar„aus, dass bei dem unmerklichsten Ueberzug ein Platinblättchen diese „Eigenschaft nicht mehr besitzt, und hieraus folgt auch, dass die Ver„bindung, wenn die Temperatur nicht so hoch steigt, dass das Gemenge „sich dadurch verbinden kann, so vor sich geht, dass nur die Theile „von Wasserstoff und Sauerstoff, welche am Platin liegen, sich ver„binden, dass, wenn die Verbindung statt gefunden hat, in ihre Stelle „andere Theile treten, und in deren, wenn sie Wasser gebildet haben, „wieder andere, so dass alle Theile, welche sich verbunden haben, in „unmittelbarer Berührung mit dem Platin gewesen sind. Je grösser „die Oberfläche des Platins ist, um so viel mehr Theile kommen auf „einmal mit dem Platin in Berührung, und um so rascher geht die Ver„bindung vor sich; je poröser demnach das Platin, desto wirksamer ist „es. Andere Substanzen, welche, was das spezifische Gewicht anbe„trifft, dem Platin nahe stehen, z. B. das Gold, zeigen die Erscheinun„gen nicht so, wie das Platin; ja Substanzen, welche man noch po„röser, also mit einer grössern Oberfläche darstellen kann, wie das „Platin, z. B. Kalkerde, Magnesia, und die ausserdem noch eine „Verwandtschaft zu dem sich bildenden Wasser haben, besitzen diese „Eigenschaft durchaus nicht. Es folgt daraus, dass das Platin auf eine „eigenthümliche Weise in einem Grade verhältnissmässig zu ähnlichen „Körpern einwirke, dass wir diese Einwirkungen nicht vor den be„kannten Eigenschaften, so wie der übrigen ähnlich wirkenden Sub„stanzen ableiten können; und dass durch diese Einwirkung die Sub„stanzen, welche sich mit einander verbinden, in denselben Zustand „versetzt werden, welcher durch eine erhöhte Temperatur hervor„gebracht wird. Aehnlich der Wirkung des Platins auf Wasserstoff „und Sauerstoff, auf Weingeist und Sauerstoff, ist die des Ferments „auf Zucker. Zwar könnte man, um sich die Wirkung der Hefe zu „erklären, davon ausgehen, dass vermöge der Lebenskraft, welche die „Entwicklung derselben bewirkt, und vermöge welcher sie sich das ihr „dazu nöthige Material aneignet, eine schwache chemische Verwandt„schaftskraft überwunden werden könne. Diess ist jedoch nur dann „möglich anzunehmen, wenn eines der Zersetzungsprodukte eben diess „Material ist; es ist ein solches aber weder Kohlensäure noch Wein„geist. Uebrigens haben wir für diese Annahme keine weitere Ana„logie, denn wenn beim Verdauungsprozesse Substanzen eine Zersetzung „erleiden, so ist es nicht die Lebenskraft, welche dieselbe bewirkt, „sondern es ist eine Substanz, die vom Magen abgesondert wird, und „die auch ausserhalb des Organismus auf dieselbe Weise thätig ist. „Demnach ist es nach den bisherigen Resultaten am wahrscheinlichsten, „dass die Hefe, ähnlich wie das Kupferoxyd das chlorsaure Kali in

„Sauerstoff und Chlorkalium, den Zucker in Kohlensäure und Wein-
„geist zerlege."

„Die Umänderung der Stärke in Zucker, das Zerfallen des Zuckers „in Kohlensäure und Weingeist, die Zerlegung des Weingeists in Aether „und Wasser durch Fluorboron, durch verschiedene saure Chlormetalle, „ferner durch Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., die Bildung der Essig„säure aus Weingeist und Sauerstoff, und die Bildung des kohlensauren „Ammoniaks aus Harnstoff und Wasser bei der faulen Gährung, werden „durch Contactsubstanzen bewirkt. Bei der Zersetzung und Bildung der „chemischen Verbindungen im Pflanzen- und Thierorganismus, bei „der Verdauung und den Veränderungen der assimilirten Substanzen, „beim Keimen und der Entwicklung der verschiedenen Theile der „Pflanzen, sind es hauptsächlich die Contactsubstanzen, welche bei „einer gewöhnlichen, in engen Grenzen eingeschlossenen Temperatur „wirksam sind. Auf ähnliche Weise besitzen die Wurzeln der Pflanzen „die Fähigkeit, die Ueberreste der organischen Wesen des Bodens zu „zerlegen. Es ist mithin die Lehre von den Bildungen durch Contact „die Grundlage für die eigentliche organische Chemie." (Dessen Lehrbuch 4te Aufl. 375 u. 560. Man vergleiche auch: *Schönbein:* Beiträge zur physicalischen Chemie: Ueber die Häufigkeit der Berührungswirkungen S. 1—27.)

Berzelius Lehre von der katalytischen Kraft. Die von *Mitscherlich* aufgestellte Ansicht über die Contactwirkungen ist von *Berzelius* mit grossem Beifall aufgenommen worden. *Berzelius* (dessen Lehrbuch 6; 23) sieht es als erwiesen an, dass viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen, von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluss auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandtheile in andern Verhältnissen bewirken, ohne dass sie dabei mit ihren Bestandtheilen nothwendig selbst Theil nehmen, wenn diess mitunter auch der Fall sein kann. *Berzelius* sagt: „Es ist diess eine ebensowohl der „unorganischen, als der organischen Natur angehörige neue Kraft, zur „Hervorbringung chemischer Thätigkeit, die gewiss mehr, als man bis „jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch „verborgen ist. Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist es dabei „keineswegs meine Meinung, sie für eine von den elektrisch-chemischen „Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im „Gegentheil, ich kann nun vermuthen, dass sie eine eigene Art der „Aeusserung von jener sei. So lange uns indessen ihr gegenseitiger „Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, „sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleich wie es „auch unsere Vorstellung darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen „Namen dafür haben. Ich werde sie die *katalytische Kraft der Kör-„per,* und die Zersetzung durch dieselbe *Katalyse* nennen. Die kata„lytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch

„ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei „dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken ver-„mögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper „die Elemente sich in solche andere Verhältnisse ändern, durch welche „eine grössere elektrisch-chemische Neutralisirung hervorgebracht wird. „Sie wirken dabei im Ganzen in derselben Art, wie die Wärme, und „es kann hier die Frage entstehen, ob ein ungleicher Grad von kata-„lytischer Kraft bei ungleichen Körpern dieselbe Ungleichheit in kata-„litischen Produkten erregen könne, wie oft die Wärme und ungleiche „Temperaturen bewirken, und also, ob ungleich katalytische Körper aus „einem gewissen zusammengesetzten Körper verschiedenartige kata-„litische Produkte hervorbringen können? Ob diese Frage mit Ja oder „Nein beantwortet werden soll, ist jetzt nicht möglich zu entscheiden. „Eine andere Frage ist, ob Körper von katalytischer Kraft diese auf „eine grössere Anzahl zusammengesetzter Körper ausüben, oder ob „sie, wie es gegenwärtig noch scheint, gewisse katalysiren, ohne auf „andere zu wirken." Auch *Berzelius* nimmt an, dass in den lebenden *Pflanzen* und Thieren tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen, und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, und die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe der lebenden Körper bestehen, entdecken werden.

Liebig's Erklärungen: Das besondere Vermögen gewisser Stoffe, chemische Verbindungen und Zersetzungen zu veranlassen, wird von *Liebig* bestritten, und derselbe sucht die Erscheinungen auf eine chemische Weise zu erklären. Die Kraft, mit welcher die Bestandtheile eines Körpers zu einer Verbindung mit bestimmten Eigenschaften zusammengehalten werden, ist nach *Liebig unendlich* verschieden. Es gibt Verbindungen, welche durch die stärkste Verwandtschaft nicht überwunden werden können; es gibt andere, welche sich durch die schwächsten Störungen des Gleichgewichts in den Anziehungen ihrer Bestandtheile zerlegen, wie die unmerklichsten Temperatur-Unterschiede, die kleinste Störung des Elektricitätszustandes ein Zerfallen bewirken. In der Natur ist ein ewiger Wechsel in der Temperatur, jede Berührung zweier differenter Körper, da eine absolute Indifferenz in der Anziehung zwischen verschiedenartigen chemischen Verbindungen nicht möglich ist, bewirkt eine Störung der Affinität, und da zwei Körper nicht berührt werden können, ohne den Elektricitätszustand zu ändern, so sind diess hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandtheile unendlich klein ist.

Die Ursache, durch welche die Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, welche unter dem Namen der Verwesung, Fäulniss, Gährung bekannt sind, ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung

oder Verbindung, d. h. in einer chemischen Action begriffener Körper besitzt, in einem andern ihn berührenden Körper dieselbe Thätigkeit hervorzurufen, oder ihn fähig zu machen, dieselben Veränderungen zu erleiden, die er selbst erfährt. Diese Fähigkeit eines in Zersetzung und Verbindung begriffenen Körpers, in einem anderen Affinitäten hervorzurufen, die vorher nicht vorhanden waren, oder die Verwandtschaft seiner Elemente in dem Grade zu steigern, dass sie Verbindungen eingehen, die sie vorher nicht eingingen, ist ein eigenthümliches Vermögen, eine *besondere Aeusserung der Affinität, wirkend gleich einer eigenthümlichen Kraft, bei dem brennenden Körper ist diese Ursache die erhöhte Temperatur.* Mit Silber legirtes Platin löst sich in Salpetersäure. Kupfer zerlegt das Wasser nicht beim Sieden mit verdünnter Schwefelsäure; eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel, löst sich leicht in wasserhaltiger Schwefelsäure unter Wasserstoffgasentwicklung (*Völckel* machte mich zuerst aufmerksam, dass Argentan von verdünnter Schwefelsäure gar nicht angegriffen wird). Silberoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, verliert seinen Sauerstoff; Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bilden angezündet Salpetersäure und Wasser; Dammerde, Holzfaser mit Wasser befeuchtet, nehmen Sauerstoff auf und geben Kohlensäure ab. Diese Beispiele dienen *Liebig* zum Beweis, dass ein in chemischer Action begriffener Körper, d. h. wenn dessen Atome sich in Bewegung befinden, durch Stoss, überhaupt durch physicalische Einwirkung in andern eine gleiche Action hervorruft. Stickstoffhaltige Körper gehen nur in Fäulniss über, wenn sie mit andern in Fäulniss begriffenen Stickstoff-haltigen Substanzen in Berührung gebracht werden.

Im vorzüglichsten Grade besitzt diese Eigenschaft das Ferment. Dasselbe ist keine Pflanze; es entsteht in Folge einer Metamorphose, welche in Zucker-haltigen Pflanzensäften bei Zutritt der Luft beginnt, und bei Ausschluss der Luft ohne Unterbrechung bis zu einem gewissen Punkte fortdauert; in dem Ferment findet sich aller Stickstoff der Stickstoff-haltigen Bestandtheile der Pflanzensäfte vor.

Das Ferment ist ein in Fäulniss und Verwesung begriffener Körper; seine Fähigkeit, Gährung zu erregen, ist mit Vollendung dieser Fäulniss verschwunden.

Der unlösliche Körper, welcher Ferment genannt wird, bewirkt die Gährung nicht, sondern der im Wasser lösliche Theil. Die Fähigkeit desselben, Gährung hervorzurufen, beruht nicht auf einer Wirkung durch Contact; sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt, in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet, welcher durch den Contact mit der Luft Sauerstoff absorbirt, und dadurch in Fäulniss übergeht.

Bei der Gährung des reinen Zuckers mit Ferment erleiden beide eine Zersetzung neben einander, in deren Erfolg sie gänzlich verschwinden. Eine gewisse Menge Ferment ist erforderlich, um eine Portion Zucker in Gährung zu versetzen; aber seine Wirkung ist keine Massenwirkung, sondern sein Einfluss beschränkt sich *lediglich auf sein*

Vorhandensein bis zu dem Zeitpunkte, wo das letzte Atom Zucker sich zersetzt hat. *Das Ferment, als Erreger der Gährung existirt mithin nicht*; der unlösliche Theil besitzt diese Eigenschaft nicht; *dem aufgelösten Theil*, der durch seine Zersetzung entsteht, *geht sie ebenfalls ab*. Beide Materien erregen die Gährung von dem Augenblicke an, wo sie selbst zersetzt, und in Folge der Zersetzung zerstört werden. Es ist mithin *kein eigenthümlicher Körper*, *kein Stoff*, *keine Materie*, welche die Zersetzung bewirkt, *sondern diese sind nur Träger einer Thätigkeit, die sich über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Stoffes hinaus erstreckt.*

Die Elemente aller organischen Atome, welche fähig sind Metamorphosen zu erleiden, behaupten ihren Zustand nur durch die Trägheit und das Beharrungsvermögen; in jeder Verbindung nämlich existirt ein statisches Moment zwischen den Kräften, die sie zusammenhalten. Das Beharrungsvermögen der Atome der Elemente in dem Zustande oder dem Orte, wo sie sich befinden, wirkt hiebei wie eine *besondere Thätigkeit*. Die Kraft, mit welcher die Atome zusammengehalten werden, *gibt sich* lediglich durch den Widerstand zu erkennen, den dieser Körper einem andern entgegengesetzt, der ihn zu verändern strebt. Bei sehr zusammengesetzten organischen Atomen bemerken wir aber keinen Widerstand; ihre Elemente ändern sich auf die regelloseste und mannigfaltigste Weise, je nach der Materie, die man darauf einwirken lässt. Aehnlich wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht diess durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst in dem Zustande des aufgehobenen Gleichgewichts befinden. Die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hören auf in dem Zustande zu beharren, in dem sie Zucker bilden, und sie ändern sich nach ihren besondern Anziehungen.

Alle Bemühungen, die Wirkung faulender Körper in andern Fäulniss zu erregen, nach den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen zu erklären, werden stets ohne Erfolg sein; auf alle Fragen nach der Ursache dieser Metamorphosen, wird man nie eine andere Antwort erhalten, als dass die Ursache ein jeder Körper ist, dessen Elemente in einer Umsetzung begriffen sind.

Die organische Chemie bietet in dem Verhalten ihrer Verbindungen zwei einander entgegengesetzte durchgreifende Erscheinungen dar:

1) Es entstehen Körper von neuen veränderten Eigenschaften, indem sich die Elemente mehrerer Atome einer einfachen Verbindung umsetzen und vereinigen zu einem Atom höherer Ordnung.
2) Es zerfallen zusammengesetzte Atome einer höhern Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niedern Ordnung, in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente.

Die Störung wird bewirkt: a) *durch Wärme;* b) *durch Berührung mit einem differenten Körper;* c) *durch den Einfluss eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers.*

Diess ist das Wesentlichste der von *Liebig* aufgestellten Sätze (Annal. der Pharmaz. 30; 260—181). Indem ich bemüht war, das Thatsächliche über Gährung und Fäulniss zusammenzustellen, kann ich die Würdigung der *Liebig'*schen Ansichten füglich dem Leser überlassen. Nur einige Fragen mögen erlaubt sein: Da die Neigung zur Zersetzung mit der Zahl der Elemente, welche eine Verbindung bilden, zunimmt, daher die Stickstoff-haltigen am meisten zur Fäulniss geneigt sind (S. 255), woher rührt es, dass 2 Theile Hefe hinreichen zur Zersetzung von 100 Theilen Zucker? Warum sind nicht 2 Theile Zucker hinreichend, um 100 Theile Hefe zu zersetzen? Warum hört die Gährung des Zuckers, dessen Atome in Bewegung begriffen sind, auf, so bald keine Hefe mehr vorhanden ist? Warum gährt der Zucker nicht beim *Mitscherlich'*schen Versuche in der äussern Flüssigkeit? Warum vermag eine kleine Quantität Sublimat die Wirksamkeit einer grossen Menge Hefe augenblicklich aufzuheben, da doch nach stöchiometrischen Gesetzen nicht angenommen werden kann, dass eine Verbindung mit sämmtlicher Hefe erfolge?

Indem nun *Liebig* jeden in Zersetzung begriffenen Körper, welcher die Zersetzung einer andern organischen Verbindung veranlassen kann, den *Erreger* nennt, welcher sich in einer gemischten Flüssigkeit, die seine Bestandtheile enthält, auf ähnliche Weise wieder erzeuge, wie Ferment in einem Kleber-haltigen Pflanzensafte, benutzt er diese Hypotese zur Erklärung der contagiösen und miasmatischen Krankheiten. Das Contagium ist der *Erreger;* gelangt derselbe ins Blut, so findet er 1) einen Stoff vor, aus dem er sich wieder erzeugt, und 2) eine bestimmte Verbindung, welche durch ihn zersetzt wird. Dieser Zersetzungsprozess bedingt nun die Krankheit. Der Erreger, welcher sich von Neuem im Blut erzeugt, dunstet vom kranken Körper aus, und gelangt er durch den Athmungsprozess in das Blut eines gesunden Individuums, so erregt er in demselben die gleiche Krankheit. Es versteht sich von selbst, dass im Blute eben so viele eigenthümliche Erregungsstoffe und bestimmte Verbindungen, welche durch dieselben zersetzt werden können, vorkommen müssen, als überhaupt ansteckende Krankheiten möglich sind, und dass die Natur die Individuen, auf welche der Erreger nicht einwirkt, besonders begünstigt hat. Miasmatische Krankheiten entsehen nach *Liebig*, wenn der Erreger nur eine Verbindung findet, in der er die Zersetzung veranlasst, aber keinen, aus welchem er sich erneuern kann (*Liebig* organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie 1841; man vergleiche auch *Henle:* Zeitschrift für rationelle Heilkunde, 2ter Jahrgang, 288). Da aber im lebenden Körper ununterbrochen Zersetzungen vor sich gehen, und nach *Liebig* jede Zersetzung wieder Zersetzung veranlasst, so folgt aus der *Liebig'*schen Erklärung, dass jedes Individuum als eine Sammlung aller contagiö-

sen und miasmatischen Krankheiten zu betrachten ist, und es lässt sich nicht begreifen, wie es wieder aus diesem Zustande herauskommen kann.

IV.

Zersetzungen der organischen Verbindungen durch chemisch einwirkende Stoffe.

§. 201. Die chemisch einwirkenden Stoffe, wie Sauerstoff, die Salzbilder, starke Säuren und Basen etc. verbinden sich entweder direct mit den organischen Verbindungen, oder sie bedingen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch ihre chemischen Affinitäten eine Zersetzung derselben. Dieselbe besteht entweder darin, dass sich die Atome der organischen Substanz in der Art umsetzen, dass basische oder saure Verbindungen gebildet werden, welche sich mit den einwirkenden Stoffen vereinigen, oder dass sich die letztern mit den nähern oder entferntern Bestandtheilen der organischen Substanz verbinden.

§. 202. Die *Produkte* der Zersetzung organischer Verbindungen durch chemisch einwirkende Stoffe sind verschieden:

1) *nach der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen;*
2) *nach den chemischen Verwandtschaften der einwirkenden Stoffe;*
3) *nach der gleichzeitigen Mitwirkung von Wärme, Licht und prädisponirend wirkender Körper.*

§. 203. Viele Verbindungen, namentlich die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden, ferner mehrere organische Säuren, wie Baldriansäure, Benzoesäure etc., zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, und werden, wenn sie mit Sauerstoff, Chlor, Salpetersäure etc. in Berührung kommen, entweder gar nicht, oder nur sehr schwierig zersetzt. Dagegen zerfallen andere, namentlich Verbindungen höherer Ordnung, bei der Einwirkung unorganischer Reagentien entweder in ihre nähern Bestandtheile, von denen der eine sich mit denselben verbindet, oder sie erleiden namentlich durch starke Säuren oder Basen eine solche Umsetzung in ihrer Zusammensetzung, dass chemisch entgegengesetzte Verbindungen gebildet werden, welche sich mit der einwirkenden Basis oder Säure verbinden (§. 196). Oefters jedoch ist es zweifelhaft wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich manche organische Radicale zersetzen, ob die Produkte, welche

bei der Zersetzung erhalten werden, wirklich die nähern Bestandtheile der organischen Verbindung sind, oder ob nicht Radicalzersetzungen statt gefunden haben (§§. 99 u. 137).

§. 204. Besitzt der einwirkende Körper eine grosse Verwandtschaft zu den entferntern Bestandtheilen einer organischen Substanz, so sucht er auf dieselben einzuwirken und sie in unorganische Verbindungen überzuführen. Die *Produkte*, welche gebildet werden, sind verschieden, je nachdem:

1) *der reagirende Körper auf das zusammengesetzte Radical einwirkt, und einzelne einfache Atome den zusammengesetzten Kohlen- und Wasserstoffatome oder beiden zugleich entzieht, wodurch neue Radicale und Verbindungen derselben gebildet werden;*

2) *der reagirende Körper auf die mit dem Radicale verbundenen Stoffe einwirkt, und durch Reduction oder ähnliche Prozesse neue Verbindungen des unverändert gebliebenen Radicals gebildet werden;*

3) *eine gleichzeitige Einwirkung auf die Atome des Radicals und den mit denselben verbundenen Stoffen statt findet.*

§. 205. Je nach den ursprünglichen Affinitäten der einwirkenden Körper auf die einzelnen Atome der organischen Verbindungen, wird bald der eine, bald der andere dieser 3 Fälle eintreten. Bei der Einwirkung des *Sauerstoffs* auf die organischen Verbindungen kommt dessen grosse Verwandtschaft zu dem Kohlen- und Wasserstoff, mit welchen er sich direct verbindet, in Betracht. Werden dem, aus zusammengesetzten Kohlen- und Wasserstoffatomen bestehenden, organischen Radicale durch den Sauerstoff einzelne Kohlen- oder Wasserstoffatome oder beide zugleich entzogen, so entstehen neue Kohlen- oder Wasserstoffreichere Radicale, welche entweder mit den Stoffen verbunden bleiben, die mit dem ursprünglichen Radicale vereinigt gewesen, oder sich zugleich auf Kosten eines andern Theils Sauerstoff höher oxydiren.

Bei der Einwirkung der *Salzbilder* ist hauptsächlich ihre Verwandtschaft zum Wasserstoff zu berücksichtigen; sie wirken daher zersetzend auf das organische Radical ein, und verwandeln dasselbe unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, in Wasserstoffärmere Radicale, welche meistens mit Chlor in Verbindung treten.

Oxydirende Verbindungen, wie Salpetersäure, Chromsäure, die Superoxyde und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kupferoxyd bewirken nur in sehr wenigen Fällen eine Oxydation der ganzen organischen Verbindung; sie

zersetzen meistens theilweise das zusammengesetzte Radical und verwandeln dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser, in ein oder mehrere neue Radicale, welche sich öfters noch mit den einwirkenden Stoffen verbinden.

Je leichter der oxydirende Körper Sauerstoff abgibt, desto schneller und vollständiger geht die Oxydation der organischen Verbindung von statten. Die Produkte, welche gebildet werden, sind ferner abhängig, je nachdem der oxydirende Körper, wenn er in Wasser löslich ist, im concentrirten oder verdünnten Zustande einwirkt, oder im Falle er unlöslich, nach der Menge Wasser, mit welcher der organische Stoff vor der Zersetzung vermischt wurde.

Kommen *organische Oxyde* mit *reducirenden Körpern*, wie mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kalium, Zink etc. in Berührung, so werden sie öfters ganz oder zum Theil reducirt, ohne dass das Radical eine Aenderung erleidet. Organische Chlorverbindungen werden auf ähnliche Weise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium etc. zersetzt, wie überhaupt in den meisten Fällen die gleichen Reactionen, wie bei den entsprechenden unorganischen Verbindungen beobachtet werden.

§. 206. Schwefelwasserstoff reducirt, unter Abscheidung von Schwefel, die meisten organischen Farbstoffe, wodurch dieselben in den farblosen Zustand übergehen. Sehr oft vereinigen sich mit den, durch die in §. 205 genannten Zersetzungen, neu gebildeten Verbindungen noch ebenso viele Atome der einwirkenden Körper, als durch einen andern Theil derselben der ursprünglichen organischen Substanz einfache Atome entzogen wurden. War der einwirkende Körper ein Elementarstoff, so enthält dann die neue Verbindung genau so viele einfache Atome, als die, woraus sie durch Zersetzung gebildet wurde. War hingegen der einwirkende Körper eine chemische Verbindung, welche gleichzeitig mit der organischen Substanz zersetzt wurde, so übernimmt das Zersetzungsprodukt des einwirkenden Stoffs öfters die Rolle eines Elementaratoms, und verbindet sich gleich diesen mit der neu entstandenen organischen Verbindung. Viele dieser Verbindungen, namentlich solche, welche durch Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure, des Ammoniaks etc. gebildet werden, gehören zu der Klasse der gepaarten Säuren und Basen.

§. 207. Der Weingeist ist Aethyloxydhydrat. Bei seiner Umwandlung in das Hydrat der Essigsäure wirken 4 At. Sauerstoff ein; 2 davon verbinden sich mit 2 At. Wasserstoff des Aethyls zu Wasser, und verwandeln dasselbe in Acetyl. Aus dem Weingeist entsteht daher zuerst Acetyloxydhydrat, welches sich mit den

andern 2 At. Sauerstoff zu Essigsäurehydrat oxydirt. Auf gleiche Weise entsteht aus dem Holzgeist die Ameisensäure und dem Amyloxydhydrat die Baldriansäure; die Summe der einfachen Atome bleibt sich stets gleich.

1 At. Weingeist	$C_4\ H_5\ O,\ H\ O$	= 12	Atome.
1 „ Essigsäurehydrat	$C_4\ H_3\ O_3,\ H\ O$	= 12	„
1 „ Holzgeist	$C_2\ H_3\ O,\ H\ O$	= 8	„
1 „ Ameisensäurehydrat	$C_2\ H\ O_3,\ H\ O$	= 8	„
1 „ Amyloxydhydrat	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ H\ O$	= 24	„
1 „ Baldriansäurehydrat	$C_{10}\ H_9\ O_3,\ H\ O$	= 24	„

u. s. w.

Wirkt auf das Aethyloxyd Chlorgas ein, so werden dem Aethyl nach und nach sämmtliche Wasserstoffatome unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und neuer Radicale, entzogen. Bei der ersten Einwirkung sind es 2 Atome Chlor, welche die Zersetzung bedingen. In dem Momente, als 1 At. Chlor dem Aethyl 1 At. Wasserstoff entzieht, verbindet sich das andere Atom Chlor mit dem zersetzten Radical. Aus

$$C_4\ H_5,\ O \text{ wird } C_4\ H_4,\ Chl\ O.$$

Auf die Verbindung $C_4 H_4$, Chl O wirken bei der weitern Zersetzung wieder 2 At. Chlor auf die gleiche Weise ein; es entsteht $C_4 H_3$, Chl_2 O u. s. w. In allen diesen Verbindungen ist daher die Summe der einfachen Atome stets gleich 10, nur entstehen in dem Verhältniss Chlor-reichere Verbindungen, als Wasserstoff-ärmere Radicale gebildet werden.

Auf gleiche Weise entstehen aus dem Naphtalin durch die Zersetzung mittelst Chlor mehrere Chlorverbindungen, welche genau so viele Atome Chlor enthalten, als das Naphtalin Wasserstoff verloren hat.

1 At. Naphtalin	$C_{20}\ H_8$	= 28	Atome.
1 „ I. Chlorverbindung	$C_{20}\ H_7,\ Chl$	= 28	„
1 „ II. „	$C_{20}\ H_6,\ Chl_2$	= 28	„

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf viele organische Körper theilt sich dieselbe in O und N O_4, welche Verbindung ganz die Rolle eines Elementaratoms übernimmt. 1 At. Salpetersäure verhält sich in diesen Fällen wie 2 At. Sauerstoff oder 2 At. Chlor. In dem Augenblick nämlich, als sich das Atom Sauerstoff mit 1 Atom Wasserstoff der organischen Verbindung zu Wasser vereinigt, verbindet sich N O_4 mit dem Wasserstoff-ärmern Radical. Ausserdem ist auch das Atomvolumen von N O_4 gleich dem Volumen von 1 At. Chlor. Durch Zersetzung des Naphtalins

durch Salpetersäure entstehen nach und nach mehrere Verbindungen, in welchen für 1 At. Wasserstoff, welches oxydirt wird, immer 1 At. $N O_4$ eintritt. Wird daher $N O_4$ = 1 Atom gesetzt, so bleibt sich auch in diesen Verbindungen die Zahl der Atome gleich.

1 At. Naphtalin	$C_{20} H_8$	= 28	Atome.
1 „ I. Nitroverbindung	$C_{20} H_7, N O_4$	= 28	„
1 „ II. „	$C_{20} H_6, (N O_4)_2$	= 28	„

Bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure entsteht also 1 At. Wasser und die erste Nitroverbindung, welche bei der weitern Zersetzung unter Bildung von 1 At. Wassers in die zweite Nitroverbindung übergeht, und der zweiten Chlorverbindung entspricht, und auf gleiche Weise wie diese gebildet wird.

1 Chlorverbindung	$C_{20} H_7, Chl$	=	1 Nitroverbindung	$C_{20} H_7, N O_4$
2 „	$C_{20} H_6, Chl_2$	=	2 „	$C_{20} H_6, (N O_4)_2$.

Ebenso entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoesäure 1 At. Wasser und 1 At. Nitrobenzoesäure.

1 At. Benzoesäure	$C_{14} H_5, O_3$	+ H O.
1 „ Nitrobenzoesäure	$C_{14} H_4, (N O_4) O_3$	+ H O.

Auf gleiche Weise, wie die Salpetersäure, verhält sich auch die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf mehrere organische Verbindungen. Sie theilt sich in O und $S O_2$, und während sich O mit 1 At. Wasserstoff des Radicals verbindet, vereinigt sich $S O_2$, gleich einem Elementaratom, mit dem Wasserstoff-ärmern Radical. So gibt 1 At. Naphtalin und 1 At. Schwefelsäure 1 At. Wasser und 1 At. Sulfonaphtalin, welche der ersten Nitroverbindung des Naphtalins entspricht.

1 At. Naphtalin	$C_{20} H_8$	= 28	Atome.
1 „ Sulfonaphtalin	$C_{20} H_7, S O_2$	= 28	„
1 „ Nitroverbindung	$C_{20} H_7, N O_4$	= 28	„

§. 208. Bei den genannten Zersetzungen werden neue Radicale und Verbindungen derselben gebildet. Gleiche Reactionen finden auch statt, wenn die einwirkenden Körper nicht mit dem Radicale, sondern mit den mit denselben verbundenen Stoffen in Wechselwirkung treten.

Die Zersetzung der spiroyligen Säure durch Einwirkung von Chlor besteht darin, dass das Hydratwasser mit 2 At. Chlor Chl H und Chl O bildet; Chl H entweicht, während Chl O mit der spiroyligen Säure zur Chlorspiroylsäure verbunden bleibt.

1 At. Hydrat der spiroyligen Säure	$C_{14} H_5 O_3$, H O	= 22	Atomen.
1 „ Chlorspiroylsäure	$C_{14} H_5 O_3$, Chl O	= 22	„

Bei der Einwirkung des Kaliums auf Weingeist bildet sich unter Wasserstoffgasentwicklung Aetherkali.

1 At. Weingeist	$C_4 H_5 O, H O$	= 12	Atomen.
1 „ Aetherkali	$C_4 H_5 O, K O$	= 12	„

Chloräthyl und Schwefelkalium geben durch einfachen Austausch Schwefeläthyl und Chlorkalium.

Wirkt Wasserstoffgas auf Nitronaphtalin ein, so bilden 6 At. H mit $N O_4$ 3 At. Wasser und $N H_2$, welche Verbindung sich mit $C_{20} H_7$ des Nitronaphtalins zu Naphtalidin vereinigt. Chlornaphtalin, Nitronaphtalin, Sulfonaphtalin und Naphtalidin sind daher entsprechende Verbindungen.

Chlornaphtalin	$C_{20} H_7$, Chl.
Nitronaphtalin	$C_{20} H_8$, $N O_4$.
Sulfonaphtalin	$C_{20} H_7$, $S O_2$.
Naphtalidin	$C_{20} H_7$, $N H_2$.

Auf gleiche Weise entsteht aus dem Nitrobenzin das Benzidin.

Nitrobenzin	$C_{12} H_5$, $N O_4$.
Benzidin	$C_{12} H_5$, $N H_2$.

Wirkt Ammoniak auf Oxyde ein, so bewirkt der Wasserstoff desselben häufig eine Reduction des Oxydes. Das Ammoniak theilt sich im Anfang in H und $N H_2$; bei weiterer Zersetzung entsteht aus $N H_2$, H und N H, und zuletzt aus N H 1 At. Stickstoff und 1 At. Wasserstoff.

In dem Momente, als 1 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff des Oxyds Wasser bildet, verbindet sich mit der reducirten Verbindung gleich einem Elementaratom die Substanz $N H_2$. Das gleiche erfolgt bei der weitern Einwirkung von $N H_2$ auf das organische Oxyd; es entsteht zuerst N H, welches gleich einem Elemente sich mit dem reducirten Stoff verbindet, und tritt aller Wasserstoff mit dem Sauerstoff in Verbindung, so bleibt nur N mit dem organischen Körper verbunden. Benzoesäure und Benzamid, Kleesäure und Oxamid haben daher, wenn für $N H_2$ 1 At. gesetzt, die gleiche Summe von Atomen.

1 At. Benzoesäure	$C_{14} H_5$,	O_3	= 22	Atomen.
1 „ Benzamid	$C_{14} H_5$,	O_2 $(N H_2)$	= 22	„
1 „ Kleesäure	C_2,	O_3	= 5	„
1 „ Oxamid	C_2,	O_2, $(N H_2)$	= 5	„

u. s. w.

Wirkt Ammoniak auf organische Chlorverbindungen ein, so vereinigt sich 1 oder mehrere At. Wasserstoff mit dem Chlor zu

Chlorwasserstoffsäure, während NH_2, N H oder N sich mit dem organischen Körper verbindet. So geben 3 At. spiroylige Säure und 2 At. Ammoniak 1 At. Spiroylimid und 3 At. Wasser, und ebenso 3 At. Chlorspiroylsäure und 2 At. Ammoniak 3 At. Wasser und Chlorspiroylimid u. s. w.

Diese Thatsachen haben die Ideen über die Substitutionen hervorgerufen, welche bereits §. 31 ausführlich besprochen wurden. Ganz die gleichen Verhältnisse werden auch in der unorganischen Chemie beobachtet. Wird z. B. über Schwefelantimon $St_2 S_3$ Chlor geleitet, so bilden sich Chlorschwefel und die dem Schwefelantimon entsprechende Chlorverbindung.

$$St_2 S_3 + Chl_6 = St_2 Chl_3 + 3 (S Chl).$$

Ueber diese Verhältnisse äussert sich *Mitscherlich* auf folgende Weise (Pogg. Annal. 53; 95—117): Wirken auf organische Verbindungen Chlor, *Brom*, Sauerstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. ein, so finden ganz ähnliche Zersetzungen statt, wie bei den unorganischen. Wirkt Chlorwasserstoffsäure auf Kali ein, so bilden sich Wasser und Chlorkalium; an die Stelle des Sauerstoffs im Kali begibt sich also das Chlor; ein Atom Sauerstoff wird also durch ein At. Chlor vertreten. Wird über ein erhitztes Metalloxyd Ammoniak geleitet, so entsteht eine Verbindung von N + 3 M. Demnach sind 3 At. Wasserstoff im Ammoniak durch 3 At. Metall vertreten. Verbindet sich 1 At. Salpetersäure oder Schwefelsäure mit 1 At. Basis zu einem Salz, so legen sich die Atome neben einander. Ist die Basis Ammoniak, so kann an den Berührungspunkten 1 At. Sauerstoff der Säure mit 1 At. Wasserstoff der Basis sich verbinden; es wird 1 At. Wasser ausgeschieden, die übrigen Atome bleiben aber in ihrer frühern Lage. Tritt nun unter gewissen Umständen wieder 1 At. Wasser ein, so begibt sich diess genau an die Stelle, wo es früher ausgetreten, und die ursprüngliche Verbindung wird wieder gebildet.

Bei der Bildung des Oxamids aus Kleesäure und Ammoniak scheidet sich 1 At. Wasser aus. Der Harnstoff ist dem Oxamid analog zusammengesetzt; der Harnstoff besteht aus $C O H_2 N$, und das Oxamid aus $C_2 O_2 H_2 N$. In dem Oxamid ist die Atomgruppe $C_2 O_2$ und im Harnstoff C O nicht als eine besondere Säure anzusehen; noch weniger kann in demselben Amidoxyd $N H_2$, O angenommen werden, denn im Harnstoff wäre dann 1 At. Kohlenstoff mit dem Oxyd verbunden.

Wirkt Schwefelsäure auf Benzin $C_{12} H_6$ ein, so entsteht Sulfobenzid $S O_2 H_5 C_{12}$; ebenso verbindet sich Salpetersäure mit Benzin zu Nitrobenzid $N O_4 H_5 C_{12}$. Diese Verbindungen bilden sich genau wie Oxamid; nämlich 1 At. Schwefelsäure oder 1 At. Salpetersäure legen sich an 1 At. Benzin, und an der Stelle, an der sich 1 At. Sauerstoff der Säure und 1 At. Wasserstoff des Benzins berühren, bildet sich Wasser, welches sich ausscheidet; die noch vorhandenen Atome behalten aber ihre

frühere Lage gegen einander bei, und dadurch werden die andern Atome Sauerstoff der Schwefelsäure oder der Salpetersäure verhindert, sich gleichfalls mit dem Wasserstoff des Benzins zu verbinden. Die Salpetersäure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Naphtalin; die erste Verbindung $N\,O_4\,H_7\,C_{20}$ entsteht, wenn 1 At. Salpetersäure sich neben 1 At. Naphtalin legt, und 1 At. Wasser sich ausscheidet; die zweite $N_2\,O_8\,H_6\,C_{20}$ entsteht durch die Verbindung von 2 At. Salpetersäure mit 1 At. Naphtalin, indem 2 At. Wasser sich ausscheiden, das zweite Atom Salpetersäure sich also an einer andern Stelle des Naphtalins anlegt. Das Nitrobenzid kann nicht als eine Verbindung von $C_{12}\,H_5$ mit einer Säure $N\,O_4$ angesehen werden; auch kann man in demselben keine Basis $C_{12}\,H_5\,O$ annehmen, denn im Sulfobenzid wäre dann eine Säure $S\,O$ enthalten, welche gar nicht existirt.

Chlor verbindet sich in 2 Verhältnissen mit dem Naphtalin. Die eine Verbindung besteht aus $C_{20}\,H_8$, Chl_2, und die andere aus $C_{20}\,H_8$, Chl_4. Werden diese Verbindungen mit Kali destillirt, so bleiben $C_{20}\,H_7$, Chl und $C_{20}\,H_6$, Chl_2. Bei der ersten Verbindung legen sich also an eine Stelle des Naphtalinatoms 2 At. Chlor, und bei der zweiten Verbindung an 2 verschiedene Stellen des Naphtalins 2 Mal 2 At. Chlor an. Bei der Behandlung mit Kali scheidet sich an jeder Stelle 1 At. Wasserstoff aus, dessen Stelle durch 1 At. Chlor eingenommen wird.

Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure, der Schwefelsäure und des Ammoniaks auf organische Körper gebildet werden, können auch noch andere Ansichten geltend gemacht werden. So nimmt z. B. *Berzelius* an, dass in den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzin, Naphtalin etc. gebildet werden, nicht $N\,O_4$ enthalten sei, sondern $N\,O_3$, indem 1 At. Sauerstoff den Kohlenwasserstoff oxydire. Diese Ansicht gründet sich auf die gewöhnliche Annahme, dass eine Sauerstoffsäure nur mit Oxyden in Verbindung trete. So ist nach *Berzelius:*

1 At. Nitrobenzid $C_{12}\,H_5\,O$, $N\,O_3$.
1 „ Nitronaphtalin $C_{20}\,H_7\,O$, $N\,O_3$.
u. s. w.

Diese Verbindungen sind aber keine Salze im gewöhnlichen Sinne, denn es können die Verbindungen $N\,O_3$ und $N\,O_4$ weder durch stärkere Säuren noch Basen abgeschieden werden.

Ferner kann angenommen werden, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Verbindungen Stickstoff-haltige Radicale entstehen, welche mit dem frei gewordenen Sauerstoff sich vereinigen. So kann z. B. nach *Mitscherlich* dem Nitrobenzid sämmtlicher Sauerstoff entzogen werden, während Stickstoffbenzid zurückbleibt. Diese Verbindung wäre dann das Radical des Nitrobenzids.

Stickstoffbenzid $N\ C_{12}\ H_5$.
Nitrobenzid $N\ C_{12}\ H_5 + O_4$.
Nitronaphtalin $N\ C_{20}\ H_7 + O_4$.
Nitrobenzoesäure $N\ C_{14}\ H_4 + O_7$.
u. s. w.

Alle Stickstoffverbindungen aber, welche aus Stickstoff-haltigen Radicalen und Sauerstoff bestehen, verpuffen nicht beim Erhitzen; die Verbindungen hingegen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen, besitzen diese Eigenschaft im hohen Grade.

Die Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks in Blausäure und Wasser besteht darin, dass sich der Stickstoff des Ammoniaks mit dem Kohlenstoff des Formyls zu Cyan vereinigt, welches mit dem Wasserstoff des Formyls sich zu Blausäure verbindet, während der Wasserstoff des Ammoniaks sich mit dem Sauerstoff der Ameisensäure zu Wasser verbindet. Da nun kleesaures Ammoniak unter gleichen Verhältnissen Oxamid und Wasser bildet, so kann die Bildung des Oxa*mids* auch darin bestehen, dass der Stickstoff des Ammoniaks mit dem Kohlenstoff der Kleesäure Cyan bildet, während zugleich 3 At. Wasser entstehen, von denen 2 At. sich mit dem Cyan zu Oxamid vereinigen.

$$N\,C_2 + 2\,H\,O = C\,N\,H_2,\ C_2\,O_2.$$

Später habe ich gezeigt (org. Chemie I. Auflage 2; 761), dass dasselbe auch als ein Oxyd eines ternären Radicals betrachtet werden könne.

$$N\,C_2\,H_2 + O_2 = N\,H_2,\ C_2\,O_2.$$

Aehnliche Ansichten hat *Völckel* (Pogg. Annal. 61; 623) geltend gemacht. Nach ihm ist:

$$\text{Oxamid} = N\,C_2\,H,\ O + H\,O.$$

1 At. Ammoniak und 1 At. Benzoesäure geben 3 At. Wasser und 1 At. Benzonitril; oder auch 1 At. Wasser und 1 At. Benzamid. Daher:

Benzonitril $= N\,C_{14}\,H_5$.
Benzamid $= N\,C_{14}\,H_6,\ O + H\,O = N\,H_2,\ C_{14}\,H_5\,O_2$.
Succinamid $= N\,C_4\,H_3\ \ O + H\,O = N\,H_2,\ C_4\ H_2\,O_2$.
u. s. w.

Diese Verbindungen verhalten sich aber alle indifferent, und das angenommene Wasser kann weder durch Säuren noch Basen vertreten werden (man vergl. §. 38). Bei der Bildung des Sulfobenzids und des Nitrobenzids wird das Radical zersetzt, und diese Verbindungen erleiden durch Behandlung mit Wasser keine Veränderung. Aus Sulfobenzid bildet sich keine Schwefelsäure und Benzin mehr, und ebenso kann aus Nitrobenzid weder Salpetersäure noch Benzin durch Wasserzersetzung erhalten werden. Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf

die organischen Oxyde erleidet das Radical keine Veränderung, sondern es tritt eine einfache Reduction ein, ganz auf gleiche Art, wie bei unorganischen Oxyden. Wenn der Stickstoff die Fähigkeit besitzt, sich mit 3 und 4 At. Wasserstoff zu verbinden, warum soll er sich nicht auch mit 1 und 2 At. Wasserstoff vereinigen können? Alle Verbindungen dieser Art gehen durch Wasserzersetzung wieder in die Substanzen über, aus denen sie gebildet wurden. Bei der Bildung des Benzonitril findet eine vollständige, und bei der von Benzamid und Benzimid eine theilweise Reduction der Benzoesäure statt. Die Formeln sind demnach für

Benzonitril	$C_{14} H_5 + N.$
Benzamid	$C_{14} H_5 O_2 + N H_2.$
Benzimid	$2 (C_{14} H_5 O_2) + N H_2.$
Benzoesaures Ammoniak	$C_{14} H_5 O_3 + N H_3 + H O.$

Das Benzamid bildet sich aus der Chlorbenzoesäure, indem der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Chlor der Chlorbenzoesäure Chlorwasserstoffsäure bildet. Nach *Berzelius* besteht das Chlorbenzoyl aus:

$$2 (C_{14} H_5, O_3) + C_{14} H_5, Chl_3.$$

Es kann aber das Ammoniak nur auf Chlor einwirken, und das Benzamid müsste dann der Formel:

$$2 (C_{14} H_5, O_3) + C_{14} H_5, 3 N H_2.$$

entsprechen.

Bei der speciellen Betrachtung dieser Verbindungen ist jedoch auf die verschiedenen Ansichten, welche über deren Zusammensetzung aufgestellt wurden, stets Rücksicht genommen.

§. 209. Werden durch die Einwirkung chemisch wirkender Stoffe auf organische Substanzen neue Verbindungen mit ausgezeichnet sauren oder basischen Eigenschaften gebildet, so gehen die Veränderungen in der Regel schneller bei gleichzeitiger Anwesenheit von Körpern von statten, welche die entgegengesetzten chemischen Eigenschaften von denen besitzen, welche gebildet werden. So erleidet der Weingeist, mit Wasser erhitzt, keine Veränderung, ist aber zugleich Kali oder Natron vorhanden, so bildet sich unter Wasserstoffgasentwicklung essigsaures Kali. Cuminyloxydhydrat (römisch Kümmelöl) oxydirt sich allein nur langsam zu Cuminsäure; sehr rasch aber unter Mitwirkung einer starken Basis etc.

§. 210. *Einwirkung des Sauerstoffgases auf die organischen Verbindungen.*

Viele organische Verbindungen, namentlich solche, welche aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen, wie Scheererit, Ozokorit, Hatschetin, Paraffin, Eupion, die meisten flüchtigen organischen

Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Benzoesäure, Zimmtsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, ferner Weingeist, Holzgeist etc. erleiden weder für sich noch im Contact mit Wasser eine Veränderung, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung gebracht werden. Andere hingegen haben eine grosse Neigung, Sauerstoff zu absorbiren; in manchen Fällen findet eine einfache Oxydation statt. So oxydirt sich das Kakodyl zu Kakodyloxyd und Kakodylsäure; die flüchtigen Oele, wie Terpentinöl, Copaivaöl etc. verwandeln sich in Harze. Aldehyd, Formyloxydhydrat, Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminöl gehen in Essigsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Zimmtsäure, Cuminsäure etc. über. Nach den Untersuchungen von *Preisser* (Erdm. und March. Journal 32; 129) sind die Farbstoffe in den jungen Pflanzen und im Innern des organischen Gewebes, welches nicht dem Einfluss der Luft ausgesetzt ist, *farblos*, und werden erst durch Oxydation gefärbt. Jedoch ist es in manchen Fällen noch unentschieden, ob einfache Oxydationen eintreten, oder ob nicht gleichzeitig eine Zersetzung des Radicales statt findet. Da die Verbindungen in dem Verhältniss, als sie Sauerstoff aufnehmen, saure Eigenschaften annehmen, so geht meistens die Oxydation unter Mitwirkung starker Basen, wie Kali, Kalk etc. schneller von statten; jedoch bedingen die letztern gewöhnlich eine rasch weiter gehende Zersetzung des Radicales. Z. B.

1 At. Kakodyl	$Ar\ C_4\ H_6$	1 At. Kakodyl	$Ar\ C_4\ H_6$
+ 1 ,, Sauerstoff	O	+ 4 ,, Sauerstoff	O_4
= 1 ,, Kakodyloxyd	$Ar\ C_4\ H_6 + O$	= 1 ,, Kakodylsäure	$Ar\ C_4\ H_6 + O_4$.
2 ,, Terpentinöl	$C_{40}\ H_{32}$	4 ,, Copaivaöl	$C_{40}\ H_{32}$
+ 4 ,, Sauerstoff	O_4	+ 4 ,, Sauerstoff	O_4
= 1 ,, Colophon	$C_{40}\ H_{32} + O_4$	= 1 ,, Copaivasäure	$C_{40}\ H_{32} + O_4$.
1 ,, Aldehyd	$C_4\ H_3,\ O + H\ O$	1 ,, Formyloxydh.	$C_2\ H,\ O + H\ O$ (?)
+ 2 ,, Sauerstoff	O_2	+ 2 ,, Sauerstoff	$H\ O_2$
= 1 ,, Essigsäure	$C_4\ H_3,\ O_3 + H\ O$	= 1 ,, Ameisensäure	$C_2\ H,\ O_3 + H\ O$.
1 ,, Bittermandelöl	$C_{14}\ H_5,\ O + H\ O$	1 ,, Zimmtöl	$C_{18}\ H_7\ O, + H\ O$
+ 2 ,, Sauerstoff	$O_2 + H\ O$	+ 2 ,, Sauerstoff	O_2
= 1 ,, Benzoesäure	$C_{14}\ H_5,\ O_3 + H\ O$	= 1 ,, Zimmtsäure	$C_{18}\ H_7\ O_3 + H\ O$.
1 ,, röm. Kümmelöl	$C_{20}\ H_{11},\ O + H\ O$	1 ,, Valerol	$C_{10}\ H_9\ O, + H\ O$ (?)
+ 2 ,, Sauerstoff	O_2	+ 2 ,, Sauerstoff	O_2
= 1 ,, Cuminsäure	$C_{20}\ H_{11},\ O_3 + H\ O$.	= 1 ,, Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3 + H\ O$.
1 ,, Carthamin	$C_{26}\ H_9\ O_6$	1 ,, Quercitrin	$C_{32}\ H_{15}\ O_{14}$
+ 2 ,, Sauerstoff	O_2	+ 4 ,, Sauerstoff	O_4
= 1 ,, Carthameïn	$C_{26}\ H_9\ O_7$	= 1 ,, Quercitreïn	$C_{32}\ H_{15}\ O_{18}$.

1 At. Orcein	$N\,C_{18}\,H_{10}\,O_5$	1 At. b. Orcein	$N\,C_{18}\,H_{10}\,O_8$
+ 3 „ Sauerstoff	O_3	+ 2 „ Sauerstoff	O_2
= 1 „ b. Orcein	$N\,C_{18}\,H_{10}\,O_8$	= 1 „ Azolitmin	$N\,C_{18}\,H_{10}\,O_{10}$.

u. s. w.

§. 211. *Oxydationen unter gleichzeitiger Zersetzung des Radicales.*

Bei der Oxydation der meisten organischen Verbindungen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft findet meistens eine gleichzeitige Zersetzung des vorhandenen Radicals statt, indem

1) *einzelne Wasserstoffatome des zusammengesetzten Radicales in Wasser übergeführt werden, und in der Regel mit dem neugebildeten Wasserstoff-ärmern Radicale ebenso viele Atome Sauerstoff in Verbindung treten, als einfache Wasserstoffatome das frühere Radical verloren hat;*
2) *einzelne Kohlenstoffatome des Radicales unter Bildung von Kohlensäure, in Wasserstoff-reichere Radicale und Verbindungen derselben übergehen,* oder
3) *unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Kohlensäure neue Verbindungen neuer Radicale gebildet werden.*

Enthält das organische Radical noch Stickstoff, so bildet sich

4) *stets noch Ammoniak, welches sich bei Anwesenheit starker Basen, wie Kali, Kalk etc. zu Salpetersäure und Wasser oxydirt.*

Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass sich der Wasserstoff des Radicals leichter oxydirt, als der Kohlenstoff, dass daher meistens Kohlenstoff-reichere neue Radicale gebildet werden. Jedoch sind auch Fälle bekannt, in welchen das zusammengesetzte Wasserstoffatom unverändert bleibt, während einzelne Kohlenstoffatome in Kohlensäure übergehen; bei überwiegendem Wasserstoffgehalte wird vorzüglich der Wasserstoff, und bei überwiegendem Kohlenstoffgehalte der Kohlenstoff oxydirt. Die Zersetzungen treten in der Regel nur ein, wenn die Verbindungen in der wässerigen Lösung bei einer nicht zu niedrigen Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden, und die Veränderungen, welche die organischen Verbindungen dabei erleiden, sind es, welche *Liebig* mit Vermoderung oder Verwesung bezeichnet (S. 255; man vergl. auch §. 195).

§. 212. *Oxydationen unter gleichzeitiger Bildung von Wasser.*

Im rohen Terpentinöl findet sich Ameisensäure und ein vom Colophon verschiedenes Harz, welches ohne Zweifel gleichzeitig mit der Ameisensäure entsteht. Während demnach ein Theil

Terpentinöl durch einfache Oxydation in Colophon übergeht, zerfällt ein anderer Theil in Ameisensäure, Harz und Wasser.

$$\begin{array}{llr} 1\tfrac{1}{2}\ \text{At. Terpentinöl} & = & C_{30}\,H_{24} \\ +\ 14\ \text{,, Sauerstoff} & & O_{14} \\ \hline & & C_{30}\,H_{24}\,O_{14} \end{array} = \left\{\begin{array}{llr} 1\ \text{At. Ameisensäure} & & C_2\,H\,O_3 \\ 2\ \text{,, Wasser} & & H_2\,O_2 \\ 1\ \text{,, Harz} & & C_{28}\,H_{21}\,O_9 \\ \hline & & C_{30}\,H_{24}\,O_{14}. \end{array}\right.$$

Hieher gehören die Bildungen der Essigsäure aus Weingeist, der Ameisensäure aus Holzgeist, und der Baldriansäure aus dem Amyloxydhydrat (Fuselöl der Kartoffeln), welche bereits in §. 195 angegeben wurden. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Verwandlung der flüchtigen Oele in Harze durch die Einwirkung des Sauerstoffs zugleich einzelne Atome Wasserstoff oxydirt werden, die Harze daher ein Kohlenstoff-reicheres Radical enthalten, als die Oele, aus denen sie entstanden sind, auch werden öfters mehrere Produkte gleichzeitig gebildet. So geht das gewöhnliche rohe Zimmtöl, welches wahrscheinlich eine Verbindung von reinem Zimmtöl, das durch einfache Oxydation Zimmtsäure liefert, mit einem Kohlenwasserstoff ist, in Berührung mit Luft in mehrere Harze, Zimmtsäure und Wasser über.

$$\begin{array}{llr} 3\ \text{At. rohes Zimmtöl} & = & C_{60}\,H_{33}\,O_6 \\ +\ 8\ \text{,, Sauerstoff} & & O_8 \\ \hline & & C_{60}\,H_{33}\,O_{14} \end{array} = \left\{\begin{array}{llr} 1\ \text{At. Harz} & & C_{12}\,H_5\,O \\ 1\ \text{,, Harz} & & C_{10}\,H_{15}\,O_4 \\ 1\ \text{,, Zimmtsäure} & & C_{18}\,H_7\,O_3 \\ 6\ \text{,, Wasser} & & H_6\,O_6 \\ \hline & & C_{60}\,H_{33}\,O_{14}. \end{array}\right.$$

Manche in der Natur vorkommende Campherarten können als Oxyde von flüchtigen Oelen angesehen werden, so der Pfeffermünzcampher = $C_{20}\,H_{20}\,O_2$, Aniscampher = $C_{20}\,H_{12}\,O_2$, der gewöhnliche Campher $C_{20}\,H_{16}\,O_2$. Ob jedoch diese Verbindungen durch einfache Oxydation von Kohlenwasserstoff entstehen, oder ob noch gleichzeitig Wasser gebildet wird, lässt sich nicht entscheiden (man vergl. Einwirkung des Wassers).

§. 213. *Oxydationen unter Entwicklung von Kohlensäure mit und ohne gleichzeitige Bildung von Wasser.*

Mehrere organische Verbindungen erster und höherer Ordnung absorbiren, der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und der Luft ausgesetzt, Sauerstoffgas, und entwickeln dafür ein gleich grosses Volumen Kohlensäuregas; diese Zersetzung tritt bei 15—18° rasch ein, und pflanzt sich zwischen 20—30° mit grosser Schnelligkeit fort. Unsere Kenntnisse über diese Art von Zersetzung sind noch sehr mangelhaft, und nur bei wenigen Stoffen sind die Veränderungen, welche sie erleiden, genau bekannt. Dieser Zersetzung unterworfen sind besonders die Gerbstoffe, die

indifferenten allgemeinen Verbindungen des Pflanzenreichs, namentlich Holzfaser. Wird eine wässerige Lösung von Eichengerbstoff mit der Luft in Berührung gebracht, so geht er unter Entwicklung von Kohlensäure in Gallussäure über; auf gleiche Weise entsteht aus dem Catechugerbstoff die Catechusäure. Wirken zugleich noch Basen mit, so geht die Oxydation noch weiter; aus der Gallussäure entsteht Ameisensäure und Humussäure, und die Catachusäure verwandelt sich in Japon- und Rubinsäure.

1 At. Eichengerbstoff	$C_{18} H_8 O_{12}$	=	2 At. Gallussäure	$C_{14} H_8 O_{12}$
+ 8 ,, Sauerstoff	O_8		4 ,, Kohlensäure	$C_4 \quad O_8$
	$C_{18} H_8 O_{20}$			$C_{18} H_8 O_{20}$.

1 ,, Catechugerbstoff	$C_{18} H_8 O_8$	=	1 ,, Catechusäure	$C_{14} H_6 O_6$
+ 8 ,, Sauerstoff	O_8		4 ,, Kohlensäure	$C_4 \quad O_8$
	$C_{18} H_8 O_{16}$		2 ,, Wasser	$H_2 O_2$
				$C_{18} H_8 O_{14}$.

2 ,, Gallussäure	$C_{14} H_8 O_{12}$	=	2 ,, Ameisensäure	$C_4 H_2 O_6$
+ 10 ,, Sauerstoff	O_{10}		1/5 ,, Huminsäure	$C_5 H_2 O_2$
	$C_{14} H_8 O_{23}$		5 ,, Kohlensäure	$C_5 \quad O_{10}$
			4 ,, Wasser	$H_4 O_4$
				$C_{14} H_8 O_{22}$.

1 ,, Catechusäure	$C_{14} H_6 O_6$	=	1 ,, Japonsäure	$C_{12} H_4 O_4$
+ 4 ,, Sauerstoff	O_4		2 ,, Kohlensäure	$C_2 \quad O_4$
	$C_{14} H_6 O_{10}$		2 ,, Wasser	$H_2 O_2$
				$C_{14} H_6 O_{10}$.

Ferner:

1½ At. Japonsäure $C_{18} H_6 O_6 + O_3$ = 1 At. Rubinsäure $C_{18} H_6 O_9$.

An die Zersetzung des Gerbstoffs reiht sich die der Holzfaser an. Nach den Untersuchungen von *Saussure* absorbirt befeuchtete Holzfaser Sauerstoffgas, und gibt ein gleiches Mass Kohlensäuregas, zugleich entsteht Huminsäure. Die Zersetzung kommt daher in ihrem Endresultat mit der des Gerbstoffs überein, und der Gallussäure oder Catechusäure entspricht die Huminsäure.

1 At. Holzfaser	$C_{36} H_{24} O_{24}$	=	1 At. Huminsäure	$C_{30} H_{12} O_{12}$
+ 12 ,, Sauerstoff	O_{12}		6 ,, Kohlensäure	$C_6 \quad O_{12}$
	$C_{36} H_{24} O_{36}$		12 ,, Wasser	$H_{12} O_{12}$
				$C_{36} H_{24} O_{36}$.

Geht die Zersetzung der Holzfaser nur langsam von statten, d. h. gelangt der Sauerstoff nur sparsam zu dem sich zersetzenden Holze, so entstehen, je nach den Bedingungen, unter wel-

chen die Zersetzung erfolgt, entweder Torf, Braunkohle oder Steinkohle.

Nach *Mulder* bildet sich bei diesen Zersetzungen stets noch Ammoniak, indem der Stickstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff der organischen Substanz im Momente seiner Abscheidung vereinigt, eine Eigenschaft, welche allen porösen Körpern eigenthümlich sein soll, wenn sie im feuchten Zustande bei einer gewissen Temperatur mit der Luft in Berührung kommen.

Faules weisses Holz aus dem Innern eines Eichstammes entsprach nach *Liebig* (die organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. S. 296) der Formel $C_{33}\,H_{27}\,O_{24}$. *Liebig* nimmt nun an, dass bei der Vermoderung des Holzes Wasser und Sauerstoff gemeinschaftlich einwirken.

$$\left.\begin{array}{lll} & 1 \text{ At. Holzfaser} & C_{36}\,H_{24}\,O_{24} \\ + & 3 \text{ ,, Wasser} & \phantom{C_{36}\,}H_{3}\,\;O_{3} \\ & 3 \text{ ,, Sauerstoff} & \phantom{C_{36}\,H_{24}\,}O_{3} \\ \hline & & C_{36}\,H_{27}\,O_{30} \end{array}\right\} = \begin{array}{ll} 1 \text{ At. faules Holz} & C_{33}\,H_{27}\,O_{24} \\ 3 \text{ ,, Kohlensäure} & C_{3}\qquad\;\; O_{6} \\ \hline & C_{36}\,H_{27}\,O_{30}. \end{array}$$

Die Braunkohle ist nach *Liebig* (ibid. 298) auf gleiche Weise entstanden. Die Braunkohle von Laubach entspricht der Formel $C_{33}\,H_{21}\,O_{16}$ und die von Ringkuhl der Formel $C_{32}\,H_{15}\,O_{9}$.

$$\begin{array}{lll} & 1 \text{ At. Holzfaser} & C_{36}\,H_{24}\,O_{24} \\ + & 4 \text{ ,, Sauerstoff} & \phantom{C_{36}\,H_{24}\,}O_{2} \\ \hline & & C_{36}\,H_{24}\,O_{26} \end{array} = \left\{\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Braunkohle} & C_{32}\,H_{15}\,O_{9} \\ 4 \text{ ,, Kohlensäure} & C_{4}\qquad\;\; O_{8} \\ 9 \text{ ,, Wasser} & \phantom{C_{32}\,}H_{9}\,\;O_{9} \\ \hline & C_{36}\,H_{24}\,O_{26}. \end{array}\right.$$

Bei der Bildung der Steinkohle bildet sich ausser Wasser und Kohlensäure auch noch Grubengas.

$$3 \text{ At. Holzfaser } C_{36}\,H_{24}\,O_{24} = \left\{\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Steinkohle} & C_{24}\,H_{13}\,O \\ 3 \text{ ,, Grubengas} & C_{3}\,\;H_{6} \\ 9 \text{ ,, Kohlensäure} & C_{9}\qquad\;\; O_{18} \\ 5 \text{ ,, Wasser} & \phantom{C_{24}\,}H_{5}\,\;O_{5} \\ \hline & C_{36}\,H_{24}\,O_{24}. \end{array}\right.$$

Mit diesen Zersetzungen kommen ferner diejenigen überein, welche mehrere sogenannte Extrativstoffe und Farbstoffe erleiden, wenn sie in der wässerigen Lösung der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Unter Entwicklung von Kohlensäure schlägt sich ein dunkel gefärbter Körper nieder, welcher in seinen Eigenschaften mit dem Humus übereinkommt.

Man vergleiche im speziellen Theile die Untersuchungen von *Mulder* über Bildung von Quellsäure, Quellsatzsäure etc.

Die fetten Oele werden, je nachdem sie die Fähigkeit besitzen in dünnen Lagen an der Luft zu einer durchsichtigen, harzähnlichen Masse einzutrocknen oder nicht, in trocknende und nicht trock-

nende eingetheilt. Zu den erstern gehören: Leinöl, Mohnöl, Nussöl etc. Aus den Untersuchungen, welche *Saussure* mit Nussöl angestellt hat, welches in einer 3 Linien dicken Lage über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht wurde, ergab sich, dass im Schatten in den ersten 8 Monaten nur 3 Masstheile Sauerstoffgas absorbirt wurden; nun aber erfolgte eine rasche Aufnahme von Sauerstoff. Im Ganzen wurden 145 Mass absorbirt, und nur 21 Mass Kohlensäure entwickelt.

Die Zersetzung *der indifferenten Stickstoff-haltigen Verbindungen*, namentlich der Proteïnverbindungen, unter dem Einfluss der Luft, erfolgt nach *Mulder* auf gleiche Weise, wie die der Stickstoff-freien, nur findet zugleich die Bildung des Ammoniaks statt, und die Zersetzung ist beendigt, wenn aller Stickstoff der organischen Substanz sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbunden hat.

$$\begin{array}{llr} & 1 \text{ At. Protein} & N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12} \\ + & 4 \text{ „ Sauerstoff} & O_4 \\ \hline & & N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{16} \end{array} = \left\{\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Humin} & C_{40}\,H_{15}\,O_{15} \\ 1 \text{ „ Wasser} & H\;O \\ 5 \text{ „ Ammoniak} & N_5\;H_{15} \\ \hline & N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{16}. \end{array}\right.$$

Einige gepaarte organische Salzbasen, wie Coniin, Nicotin, Hyociamin zersetzen sich unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung harziger Stoffe an der Luft sehr schnell.

Nach *A. Wurtz* (Compt. rend. 18; 704) zerfliesst Fibrin während der Sommerwärme an der Luft vollständig unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure und Ammoniak. Die Flüssigkeit enthält ausserdem noch Albumin.

Organische Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen werden bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert.

§. 214. *Einwirkung des Wassers auf die organischen Verbindungen.*

Unter gewissen Bedingungen, namentlich unter dem Einflusse starker Basen und einer etwas erhöhten Temperatur, bewirkt auch der Sauerstoff des Wassers Oxydationen organischer Verbindungen, theils ohne, theils mit gleichzeitiger Zersetzung des Radicals. Der Wasserstoff des Wassers entweicht entweder als Gas, oder er verbindet sich mit dem organischen Radicale. Diese Zersetzungserscheinungen sind zum Theil schon in §. 110 und §. 162 erwähnt worden.

Wird das Hydrat der spiroyligen Säure mit geschmolzenem Kalihydrat zusammengebracht, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas spiroylsaures Kali. Auf gleiche Weise oxydirt

sich die coumarylige Säure zu Coumarylsäure; das Bittermandelöl zu Benzoesäure, das Zimmtöl zu Zimmtsäure etc.

1 At.	spiroylige Säure	$C_{14}H_5, O_3 + HO$	=	1 At.	Spiroylsäure	$C_{14}H_5, O_5 + HO$
+ 2 ,,	Wasser	$H_2\ O_2$		2 ,,	Wasserstoff	H_2
		$C_{14}H_7, O_5 + HO.$				$C_{14}H_7, O_5 + HO.$
1 ,,	coumaryl. Säure	$C_{18}H_6, O_3 + HO$	=	1 ,,	Coumarylsäure	$C_{18}H_6, O_5 + HO$
+ 2 ,,	Wasser	$H_2\ O_2$		2 ,,	Wasserstoff	H_2
		$C_{18}H_8, O_5 + HO.$				$C_{18}H_8, O_5 + HO.$
1 ,,	Bittermandelöl	$C_{14}H_5, O + HO$	=	1 ,,	Benzoesäure	$C_{14}H_5, O_3 + HO$
+ 2 ,,	Wasser	$H_2\ O_2$		2 ,,	Wasserstoff	H_2
		$C_{14}H_7, O_3 + HO.$				$C_{14}H_7, O_3 + HO.$
1 ,,	Zimmtöl	$C_{18}H_7, O + HO$	=	1 ,,	Zimmtsäure	$C_{14}H_7, O_5 + HO$
+ 2 ,,	Wasser	$H_2\ O_2$		2 ,,	Wasserstoffgas	H_2
		$C_{18}H_9, O_3 + HO.$				$C_{14}H_9, O_5 + HO.$

u. s. w.

Die Zersetzungen des Weingeists, des Holzgeists, des Fuselöls, *siehe* §. 162. An diese schliessen sich die des Aethals, Oelsüss, der Oelsäure, des Salicins etc. an.

Wird Borneen einigemal mit Kalilauge destillirt, so verwandelt es sich in Borneocampher. Terpentinöl verwandelt sich nach einiger Zeit, in Berührung mit Wasser, in einen weissen festen Campher; diese Verbindung bildet sich schneller unter Mitwirkung von etwas Kalilauge, auch entsteht sie, wenn Terpentinöl vorsichtig mit Salpetersäure und Weingeist gemischt wird (*Wiggers*). Wahrscheinlich entsteht der Laurineencampher auf gleiche Weise.

1 At.	Borneen	$C_{20}\ H_{16}$		½ At.	Terpentinöl	$C_{10}\ H_8$
+ 2 ,,	Wasser	$H_2 \quad O_2$	+	2 ,,	Wasser	$H_2 \quad O_2$
= 1 ,,	Borneocampher	$C_{20}\ H_{18} + O_2$	=	1 ,,	Terpentincampher	$C_{10}\ H_{10} + O_2.$

Wird eine kochende Lösung von Schleimsäure schnell abgedampft, so geht sie in Metaschleimsäure über. Benzin, Isatin, Chlorisatin etc. verbinden sich mit Kalilösung unter Bildung von benzilsaurem, isatinsaurem und chlorisatinsaurem Kali.

2 At.	Benzil	$C_{28}\ H_{10} + O_4$		1 At.	Isatin	$N\ C_{16}\ H_5 + O_4$
+ 1 ,,	Wasser	$H \quad O$	+	1 ,,	Wasser	$H \quad O$
= 1 ,,	Benzilsäure	$C_{28}\ H_{11} + O_5$	=	1 ,,	Isatinsäure	$N\ C_{16}\ H_6 + O_5.$

u. s. w. Man vergl. §. 197 und 198.

Wird Campher über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet, so bildet sich nach *Dumas* und *Stass* Campholsäure.

1 At. Campher	$C_{20}\ H_{16},\ O_2$	= 1 At. Campholsäure $C_{20}\ H_{17},\ O_3$.
+ 1 „ Wasser	$H\ \ O$	

Auch die Harze nehmen nach den Untersuchungen von *Rose* und *Fehling* unter gewissen Verhältnissen Wasser auf und gehen in den amorphen Zustand über, so das Copaivaharz und Elemiharz. *Fehling* untersuchte ein Copaivaharz, welehes im krystallisirten Zustande der Formel $C_{40}\ H_{28}\ O_6$ entsprach. Wurde dasselbe in Weingeist gelöst und die Lösung rasch verdunstet, so blieb ein amorphes Pulver zurück, welches aus $C_{40}\ H_{29}\ O_7$ bestand. Die gleiche Beobachtung hat *Rose* beim Elemiharz gemacht.

§. 215. ***Einwirkung der Salzbilder auf organische Verbindungen.***

Einige organische Verbindungen werden von *Chlor* nicht verändert, z. B. das Paraffin und einige andere Kohlenwasserstoffe. Auf trockenen Zucker wirkt nach *Liebig* das Chlor selbst bei 100° nicht ein; ebenso verhalten sich Gummi, Milchzucker etc.

Andere Verbindungen, besonders Kohlenwasserstoffe, verbinden sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, direct mit dem Chlor, so das Elayl, Benzin, Naphtalin, Oleen, Elaën etc.

1 At. Elayl	$C_2\ H_2$		1 At. Benzin	$C_2\ H$
+ 1 „ Chlor	Chl	+	1 „ Chlor	Chl
= 1 „ Chlorelayl	$C_2\ H_2 + Chl$	=	1 „ Chlorbenzin	$C_2\ H + Chl$.
1 „ Naphtalin	$C_{20}\ H_8$		1 „ Elaën	$C_9\ H_9$
+ 2 „ Chlor	Chl_2	+	1 „ Chlor	Chl
= 1 „ Chlornaphtalin	$C_{20}\ H_8 + Chl_2$	=	1 „ Chlorelaën	$C_9\ H_9 + Chl$.

u. s. w.

Werden diese Verbindungen einer höhern Temperatur ausgesetzt, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, während neue Chlorverbindungen gebildet werden (§. 271). Die gleiche Zersetzung erleiden sie auch, wenn sie mit einer wässerigen oder weingeistigen Kalilösung behandelt werden. So zerfällt Chlorelayl mit Kali in Chloracetyl und Chlorkalium.

2 At. Chlorelayl	$C_4\ H_4\ Chl_2$	=	1 At. Chloracetyl	$C_4\ H_3\ Chl$
+ 1 „ Kali	$O\ K$		1 „ Chlorkalium	$Chl\ \ K$
			1 „ Wasser	$H\ \ O$
	$C_4\ H_4\ Chl_2\ O\ K$			$C_4\ H_4\ Chl_2\ O\ K$.

Da diese Substanzen in Chlorwasserstoffsäure und in neue Chlorverbindungen zerfallen, so hat *Regnault* angenommen, dass sie schon aus diesen Verbindungen bestehen. Wirkt Chlor auf Elayl ein, so verbindet sich nach *Regnault* 1 At. Chlor mit 1 At. Wasserstoff zu Chlor-

wasserstoff, während das andere Atom Chlor sich mit der zersetzten Verbindung vereinigt. Nach dieser Ansicht ist:

Chlorelayl	=	$C_4\ H_3\ Chl + Chl\ H.$
Chlorbenzin	=	$C_4\ H\ Chl + Chl\ H.$
Chlornaphtalin	=	$C_{20}\ H_7\ Chl + Chl\ H.$

u. s. w.

Nach *Kane* verbinden sich Orcein, Azolitmin etc. ebenfalls direct mit dem Chlor, wenigstens soll keine gleichzeitige Bildung von Chlorwasserstoffsäure statt finden.

§. 216. Die meisten organischen Verbindungen jedoch werden zersetzt, wenn sie mit Chlor in Berührung gebracht werden. Die Produkte, welche gebildet werden, sind verschieden, je nachdem:

1) *das Chlor in der wässerigen Lösung*, oder
2) *im trockenen Zustande auf die gleichfalls wasserfreie Verbindung einwirkt*, und
3) *nach der Temperatur und der Mitwirkung des Sonnenlichts.*

§. 217. Wirkt das Chlor bei Gegenwart von Wasser auf die organische Verbindung ein, so können 3 Fälle eintreten:

1) *Es wird Wasser zersetzt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure, welche im Wasser gelöst bleibt, während der Sauerstoff die organische Verbindung oxydirt.*
2) *Es wird Wasser zersetzt; der Wasserstoff gibt mit einem Theil Chlor Chlorwasserstoffsäure, und der Sauerstoff verbindet sich mit einem andern Chlor zu unterchloriger oder chloriger Säure, welche mit den organischen Körpern zu gepaarten Säuren sich vereinigen.*
3) *Es findet eine gleichzeitige Einwirkung des Chlors auf das Wasser und auf die organische Verbindung statt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure sowohl auf Kosten des Wasserstoffs des Wassers, als auf Kosten des Wasserstoffs der organischen Substanz. Der Sauerstoff des Wassers oxydirt dieselbe, und zugleich treten in die Verbindung noch so viele Chloratome ein, als dieselbe Wasserstoffatome verloren hat. Wahrscheinlich jedoch geht der Oxydationsprozess der Zersetzung des organischen Radicals voran.*

Bittermandelöl mit Wasser und Chlor behandelt, gibt Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure; auf gleiche Weise oxydirt sich Cuminöl zu Cuminsäure.

	1 At.	Bittermandelöl	$C_{14}\,H_5\,O,\ H\,O$
+	2 ,,	Wasser	$H_2\,O_2$
	2 ,,	Chlor	Chl_2
			$C_{14}\,H_7\,O_3,\ H\,O,\ Chl_2$

geben:

1 At.	Benzoesäure	$C_{14}\,H_5\,O_3,\ H\,O$
2 ,,	Chlorwasserstoff	$H_2\ \ Chl_2$
		$C_{14}\,H_7\,O_3,\ H\,O,\ Chl_2.$

	1 At.	Cuminöl	$C_{20}\,H_{11}\,O,\ H\,O$
+	2 ,,	Wasser	$H_2\,O_2$
	2 ,,	Chlor	Chl_2
			$C_{20}\,H_{13}\,O_3,\ H\,O,\ Chl_2$

geben:

1 At.	Cuminsäure	$C_{20}\,H_{11}\,O_3,\ H\,O$
2 ,,	Chlorwasserstoff	$H_2\ \ Chl_2$
		$C_{20}\,H_{13}\,O_3,\ H\,O,\ Chl_2.$

Nach den Untersuchungen von *Mulder* werden Verbindungen von chloriger Säure mit Protein, Leim, Hämatin erhalten, wenn in die Auflösungen dieser Körper Chlor geleitet wird.

	1 At.	Protein	$N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12}$
+	3 ,,	Wasser	$H_3\,O_3$
	4 ,,	Chlor	Chl_4
			$N_5\,C_{40}\,H_{34}\,O_{15}\,Chl_4$

geben:

+	1 At.	Protein	$N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12}$
	1 ,,	Chlorige Säure	$O_3\ Chl$
	3 ,,	Chlorwasserstoff	$H_3\ \ Chl_3$
			$N_5\,C_{40}\,H_{34}\,O_{15}\,Chl_4.$

	1 At.	Leim	$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_5$
+	3 ,,	Wasser	$H_3\,O_3$
	4 ,,	Chlor	Chl_4
			$N_2\,C_{13}\,H_{13}\,O_8\,Chl_4$

geben:

+	1 At.	Leim	$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_5$
	1 ,,	Chlorige Säure	$O_3\ Chl$
	3 ,,	Chlorwasserstoff	$H_3\ \ Chl_3$
			$N_2\,C_{13}\,H_{13}\,O_8\,Chl_4.$

u. s. w.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Indigblau, welches in Wasser vertheilt ist, entstehen nach *Erdmann* Chlorisatin und Chlorwasserstoffsäure. Wahrscheinlich entsteht zuerst Isatin, welches durch weitere Einwirkung des Chlors in Chlorisatin übergeht.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Indigblau} & N\,C_{16}\,H_5\,O_2 \\ + \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ ,, Wasser} \\ 2 \text{ ,, Chlor} \end{array} \right. & \begin{array}{r} H_2\,O_2 \\ Chl_2 \end{array} \\ \hline & N\,C_{16}\,H_7\,O_4\,Chl_2 \end{array} = \begin{array}{ll} 1 \text{ At. Isatin} & N\,C_{16}\,H_5\,O_4 \\ 2 \text{ ,, Chlorwasserstoff} & H_2 \quad Chl_2 \\ \hline & N\,C_{16}\,H_7\,O_4\,Chl_2. \end{array}$$

und

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Isatin} & N\,C_{16}\,H_5\,O_4 \\ + 2 \text{ ,, Chlor} & Chl_2 \\ \hline & N\,C_{16}\,H_5\,O_4\,Chl_2 \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ At. Chlorisatin} & N\,C_{16}\,H_4\,O_4\,Chl \\ 1 \text{ ,, Chlorwasserstoff} & H \quad Chl \\ \hline & N\,C_{16}\,H_5\,O_4\,Chl_2. \end{array} \right.$$

Nach *Simonin* soll durch Einwirkung von Chlor auf eine Zuckerlösung Zuckersäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden, und *Vauquelin* hat durch Einwirkung von Chlor auf Gummilösung Citronensäure enthalten.

§. 218. Findet die Zersetzung der organischen Verbindungen durch Chlor *ohne Mitwirkung des Wassers* statt, so lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1) *Es wird der organischen Substanz Wasserstoff entzogen, und ein Wasserstoff-ärmeres Radical gebildet, welches mit Chlor keine Verbindung bildet.*
2) *Es werden unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff-ärmere Radicale gebildet, mit welchen sich genau so viele Atome Chlor verbinden, als die ursprüngliche Substanz einzelne Wasserstoffatome verloren hat.*
3) *Es entstehen unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure organische Chlorverbindungen, welche mehr Chloratome enthalten, als Wasserstoffatome dem ursprünglichen Körper entzogen wurden.*

Wird über geschmolzenes Benzoin Chlorgas geleitet, so bildet sich Benzil und Chlorwasserstoffsäure.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Benzoin} & C_{14}\,H_6\,O_2 \\ + 1 \text{ ,, Chlor} & Chl \\ \hline & C_{14}\,H_6\,O_2\,Chl \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ At. Benzil} & C_{14}\,H_5\,O_2 \\ 1 \text{ ,, Chlorwasserstoff} & H \quad Chl \\ \hline & C_{14}\,H_6\,O_2\,Chl. \end{array} \right.$$

Weingeist, mit wenig Chlor behandelt, geht in Aldehyd über.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Weingeist} & C_4\,H_5\,O,\,H\,O \\ + 2 \text{ ,, Chlor} & Chl_2 \\ \hline & C_4\,H_5\,O,\,H\,O,\,Chl_2 \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ At. Aldehyd} & C_4\,H_3\,O,\,H\,O \\ 2 \text{ ,, Chlorwasserstoff} & H_2 \quad Chl_2 \\ \hline & C_4\,H_5\,O,\,H\,O,\,Chl_2 \end{array} \right.$$

Die Beobachtungen, dass wenn einer organischen Verbindung Wasserstoff durch Chlor entzogen wird, Chlorverbindungen erhalten werden, welche ebenso viele Atome Chlor enthalten, als die ursprüngliche Substanz Wasserstoff verloren hat, sind sehr zahlreich. Viele Verbindungen, welche im Schatten oder

auf und gibt C_{20} H_6 B_6. Wird das Chlornaphtalin C_{20} H_6 Chl_2 mit Brom behandelt, so entsteht C_{20} H_5 Br Chl_2.

Jod wirkt viel schwächer auf organische Verbindungen wie Chlor und Brom. Mit Elayl verbindet es sich direct. Aus einigen Verbindungen wird das Jod durch Chlor ausgeschieden. So gibt nach *Dumas* und *Stass* Jodäthyl mit Chlor behandelt, Chloräthyl und Jod. Diese Reaction ist ein directer Beweis, dass das Aethyl als Radical mit Chlor und Jod vereinigt ist. Wäre Jodäthyl eine Verbindung, in welcher H durch Jd vertreten wäre, im Sinne von *Dumas* Substitutionshypothese, so könnte das Chlor nur auf den Wasserstoff, aber nicht auf das Jod einwirken. Aus C_4 H_5 Jd müsste entstehen: C_4 H_4 Chl Jd.

Auf mehrere flüchtige Oele wirkt das Jod mit Heftigkeit ein; so verpufft z. B. Lavendelöl mit Jod zusammengebracht, und verwandelt sich in eine harzige Masse.

Dumas hat über die Einwirkung der Salzbilder auf die organischen Verbindungen folgende Gesetze aufgestellt:

1) Wenn einer Wasser-freien organischen Verbindung, welche keinen Sauerstoff enthält, durch den Salzbilder in Gestalt der entsprechenden Wasserstoffsäure, Wasserstoff entzogen wird, so nimmt sie für jedes Wasserstoffatom 1 At. des Salzbilders auf.

2) Enthält der organische Körper Sauerstoff, so gilt dasselbe Gesetz, ohne Modification.

3) Enthält der organische Körper chemisch gebundenes Wasser, so kann der Wasserstoff des Wassers durch Chlor entzogen, ohne von Chlor ersetzt zu werden. Verliert aber zugleich die organische Verbindung noch Wasserstoff, so wird dieser durch gleich viele Chloratome vertreten.

Zu diesen Gesetzen von *Dumas*, welche bald eintreten, bald nicht, hat *Laurent* noch viele Regeln hinzugefügt. Z. B. Werden einer aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindung ein oder mehrere Atome Wasserstoff entzogen, und durch eine äquivalente Anzahl Atome Chlor, Brom, Sauerstoff etc. vertreten, so bleibt die Verbindung im Wesentlichen dieselbe. Legen sich aber die Chloratome etc. ausserhalb der Verbindung an, so entsteht eine Basis oder eine Säure etc. Auch die Gesetze, mit welchen *Gerhardt* die Wissenschaft bereichert hat, sind nur Variationen über das gleiche Thema.

§. 220. *Einwirkung des Phosphors und Schwefels auf organische Verbindungen.*

Die Einwirkung des Phosphors und Schwefels auf einige organische Verbindungen ist von *Zeise* untersucht worden. Wird reines Aceton mit einem grossen Ueberschuss *Phosphor* 18—24 Stunden lang bis beinahe zum Kochen erhitzt, und die von

Phosphor getrennte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunstet, so enthält der Rückstand 3 Phosphor-haltige Säuren, nämlich *Acephossäure*, *Phosphacetsäure* und *Acephosgensäure*. *Schwefel* längere Zeit mit Aceton in Berührung gelassen, bildet ähnliche Schwefel-haltige Verbindungen. Wird fein vertheilter Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kali in Weingeist zusammengebracht, so scheidet sich ein brauner Körper ab, welcher sich gleich nach seiner Bildung in Wasser löst. Aus der wässerigen Lösung wird durch Salzsäure ein gelber Körper niedergeschlagen, welchen *Zeise Phosoxycarbyl* genannt hat.

§. 221. *Einwirkung der Superoxyde auf die organischen Verbindungen.*

Die meisten aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, so wie viele flüchtige Säuren, wie Baldriansäure, Fettsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure etc. erleiden durch die Superoxyde des Mangans und Bleies bei mässiger Temperatur keine Zersetzung.

Die meisten Verbindungen jedoch, welche aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehen, geben, wie *Döbereiner* gezeigt hat, mit Mangan- oder Bleisuperoxyd behandelt, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Die Wirkung der genannten Oxyde wird durch verdünnte Schwefelsäure erhöht. Das Verhältniss, in welchem die genannten Produkte gebildet werden, ist abhängig von der Zusammensetzung der organischen Substanz. Zucker, Gummi, Stärke, überhaupt die Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie im Wasser, enthalten, so wie die mit überwiegendem Sauerstoff, geben, mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, Ameisensäure. Die Quantität der Ameisensäure ist um so grösser, je verdünnter die Schwefelsäure ist, je langsamer demnach der Sauerstoff des Braunsteins in die organische Substanz übergeht. Wahrscheinlich ist die Kohlensäure, welche gebildet wird, ein weiteres Zersetzungsprodukt der Ameisensäure.

$$\begin{array}{lr} \tfrac{1}{2}\text{ At. Zucker} & C_{12}\,H_{12}\,O_{12} \\ +\ 12\ \text{,, Sauerstoff} & O_{12} \\ \hline & C_{12}\,H_{12}\,O_{24} \end{array} = \left\{\begin{array}{lr} 6\text{ At. Ameisensäure} & C_{12}\,H_{6}\,O_{18} \\ 6\ \text{,, Wasser} & H_{6}\,O_{6} \\ \hline & C_{12}\,H_{12}\,O_{24}. \end{array}\right.$$

Ebenso gibt der Traubenzucker, nach *Stürenberg*, mit Bleisuperoxyd und Wasser gekocht, basisch ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd.

$$\begin{array}{lr} \tfrac{1}{2}\text{ At. Traubenzucker} & C_{6}\,H_{6}\,O_{6} \\ +\ 8\ \text{,, Sauerstoff} & O_{8} \\ \hline & C_{6}\,H_{6}\,O_{14} \end{array} = \left\{\begin{array}{lr} 1\text{ At. Ameisensäure} & C_{4}\,H_{2}\,O_{6} \\ 2\ \text{,, Kohlensäure} & C_{2}\quad O_{4} \\ 4\ \text{,, Wasser} & H_{4}\,O_{4} \\ \hline & C_{6}\,H_{6}\,O_{14}. \end{array}\right.$$

Wird nach *Persoz* und *Böttger* Weinsäure mit Blei- oder Mangansuperoxyd zusammengerieben, so verwandelt sie sich, bei Anwesenheit von Wasser, in Ameisensäure und Kohlensäure. Je nach der Menge des angewandten Superoxyds, entsteht entweder ameisensaures Salz unter Entwicklung von Kohlensäure oder ein Gemenge von ameisensaurem und kohlensaurem Oxyd.

1 At. Weinsäure	$C_4\ H_2\ O_5$	=	1 At.	Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3$
+ 3 „ Sauerstoff	O_3		2 „	Kohlensäure	$C_2\ O_4$
			1 „	Wasser	$H\ O$
	$C_4\ H_2\ O_8$				$C_4\ H_2\ O_8$.

Wie die Weinsäure verhält sich Traubensäure, Schleimsäure etc.

Ist hingegen der Wasserstoff überwiegend über den Sauerstoff, so entstehen neben Ameisensäure auch noch Verbindungen des Acetyls mit Sauerstoff. Jedoch sind die Produkte auch noch abhängig von dem Atomvolumen. So gibt z. B. Holzgeist mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, Methylal und ameisensaures Methyloxyd.

4 At. Holzgeist	$C_8\ H_{16}\ O_8$	=	1 At.	Methylal	$C_6\ H_8\ O_4$
+ 4 „ Sauerstoff	O_4		1/2 „	ameisensaures Methyloxyd	$C_2\ H_2\ O_2$
			6 „	Wasser	$H_6\ O_6$
	$C_8\ H_{16}\ O_{12}$				$C_8\ H_{16}\ O_{12}$.

Verdünnter Weingeist auf gleiche Weise behandelt, liefert Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Acetal, essigsaures Aethyloxyd.

Wird Amygdalin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so entsteht Bittermandelöl, Ameisensäure, Ammoniak und Wasser; zugleich oxydirt sich ein Theil Bittermandelöl zu Benzoesäure.

1 At. Amygdalin	$N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{22}$	=	2 At.	Bittermandelöl	$C_{28}\ H_{12}\ O_4$
+ 6 „ Sauerstoff	O_6		6 „	Ameisensäure	$C_{12}\ H_6\ O_{18}$
	$N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{28}$		1 „	Ammoniak	$N\ H_3$
			6 „	Wasser	$H_6\ O_6$
					$N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{28}$.

Harnsäure mit Bleisuperoxyd behandelt, zersetzt sich nach *Liebig* und *Wöhler* in Harnstoff, Allantoïn und Kleesäure.

1 At. Harnsäure	$N_4\ C_{10}\ H_4\ O_6$	=	1 At.	Harnstoff	$N_2\ C_2\ H_4\ O_2$
+ 2 „ Sauerstoff	O_2		1 „	Allantoïn	$N_2\ C_4\ H_3\ O_3$
+ 3 „ Wasser	$H_3\ O_3$		2 „	Kleesäure	$C_4\ O_6$
	$N_4\ C_{10}\ H_7\ O_{11}$				$N_4\ C_{10}\ H_7\ O_{11}$.

§. 222. Aehnlich der Wirkung der Superoxyde ist die *der edlen Metalloxyde.* Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd treten an die meisten organischen Verbindungen Sauerstoff ab; die Verbindungen, welche gebildet werden, sind jedoch nicht genau bekannt.

Selbst Kupferoxyd oxydirt unter gewissen Bedingungen mehrere organische Verbindungen. Wird zu einer Auflösung von Traubenzuckerkali so lange eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gesetzt, als sich das ausgeschiedene Kupferoxyd noch auflöst, so findet bei gewöhnlicher Temperatur, nach *Trommer*, eine Ausscheidung von Kupferoxydul statt, welche selbst noch zu erkennen ist, wenn die Flüssigkeit nur $^1/_{100000}$ Traubenzucker enthält. Wie Traubenzucker verhält sich nach *Ventzke* auch Fruchtzucker, Syrupzucker, Milchzucker und Mannit. Dextrin und Rohrzucker reduciren ebenfalls, aber viel langsamer das Kupferoxyd. Gummi und Stärke wirken gar nicht auf dasselbe. Auf dieses Verhalten hat *Trommer* eine Methode gegründet, Gummi, Dextrin, Trauben- und Rohrzucker von einander zu unterscheiden.

Auch Chlorgold oxydirt unter Wasserzersetzung die meisten organischen Verbindungen. Ameisensäure und Kleesäure mit einer Goldlösung erwärmt, entwickeln Kohlensäure unter Abscheidung von Gold. Alle Sauerstoff-reichen organischen Säuren reduciren die Chlorgoldlösung, und, was besonders zu erwähnen ist, oft ohne Entwicklung von Kohlensäure, so die Citronensäure, Brenzgallussäure etc.

§. 223. *Einwirkung der Metalloxyde auf die organischen Schwefelverbindungen.*

Nach den Untersuchungen von *Werthein* ist das gereinigte Knoblauchöl Schwefelallyl $= C_6 H_5 S$. Wird dasselbe mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht, so bildet sich Schwefelsilber und eine Verbindung von salpetersaurem Allyl-Silberoxyd $(Ag O, C_6 H_5 O) + N O_5$. Mit Ammoniak behandelt zerfällt dieselbe in salpetersaures Ammoniak und Silberoxyd-Ammoniak, welche sich lösen, während sich Allyloxyd abscheidet. Mit Chlorplatin, Chlorpalladium, Chlorquecksilber bildet das Knoblauchöl Doppelverbindungen, bestehend aus Chlormetall — Chlorallyl und Schwefelmetall — Schwefelallyl.

Wird Senföl längere Zeit mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat und Wasser digirirt, so bildet sich nach *Simon* Schwefelblei, kohlensaures Bleioxyd und eine organische Basis das Sinapolin. Dasselbe besteht nach *Varrentrapp* und *Will* aus $N C_7 H_6 O$.

	1 At. Senföl	$N\ C_8\ H_6\ S_2$
+	1 ,, Wasser	$H\ \ O$
	2 ,, Bleioxyd	$O_2\ Pl_2$
		$N\ C_8\ H_6\ S_2\ O_3\ Pl_2$
geben:		
	1 At. Sinapolin	$N\ C_7\ H_6\ \ O$
	2 ,, Schwefelblei	$S_2\ \ Pl_2$
	1 ,, kohlensaures Bleioxyd	$C\ \ O_2$
		$N\ C_8\ H_6\ S_2\ O_3\ Pl_2.$

Es scheidet sich demnach aus dem Senföl 1 At. Sulfokohlensäure aus $= C\ S_2$, welche mit dem Bleioxyd Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd gibt. Auf gleiche Weise wird aus dem Senföl-Ammoniak, welches sich wie eine gepaarte Basis verhält und Thiosinammin genannt wird, durch Behandlung mit Bleioxydhydrat nach den Untersuchungen von *Robiquet* und *Bussy* das Sinammin gewonnen. Dasselbe besteht nach *Varrentrapp* und *Will* aus $N_2\ C_6\ H_6$.

	1 At. Senfölammoniak	$N_2\ C_8\ H_8\ S_2$
+	2 ,, Bleioxyd	$O_2\ Pl_2$
		$N_2\ C_8\ H_8\ S_2\ O_2\ Pl_2$
geben:		
	1 At. Sinammin	$N_2\ C_6\ H_6$
	2 ,, Wasser	$H_2\ \ O_2$
	2 ,, Schwefelblei	$S_2\ \ Pl_2$
		$N_2\ C_6\ H_8\ S_2\ O_2\ Pl_2.$

Wird die Verbindung des salpetersauren Thiosinammin-Silberoxyd mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich Schwefelsilber aus.

§. 224. *Einwirkung der Uebermangansäure und der Chromsäure auf die organischen Verbindungen.*

Die *Uebermangansäure* ist noch wenig als oxydirendes Mittel benutzt worden. *Pelouze* und *Liebig* haben gefunden, dass eine Zuckerlösung mit übermangansaurem Kali behandelt, ohne Gasentwicklung, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, in kleesaures Kali verwandelt wird.

	1 At. Traubenzucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$	=	6 At. Kleesäure	$C_{12}\ \ O_{18}$
+	18 ,, Sauerstoff	O_{18}		12 ,, Wasser	$H_{12}\ O_{12}$
		$C_{12}\ H_{12}\ O_{30}$			$C_{12}\ H_{12}\ O_{30}.$

Die Uebermangansäure oxydirt demnach den ganzen Wasserstoffgehalt des Zuckers. Aus $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ entsteht zuerst $C_{12}\ O_{12} = 6\ .\ C_2\ O_2$, welche Verbindung sich dann unter Mitwirkung des Kalis zu Kleesäure oxydirt.

Die Wirkung der *Chromsäure* ist, je nachdem sie im reinen Zustande oder in verdünnter wässeriger Lösung angewandt wird, verschieden. Im verdünnten Zustande wirkt sie unter Abscheidung von Chromoxyd auf manche Verbindungen nur oxydirend ein. So gibt Indigblau mit verdünnter Chromsäure behandelt, Isatin. Rohes Anis-, Fenchel- und Sternanisöl mit saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser destillirt, geben, nach *Persoz*, Essigsäure, Umbellinsäure und Badiansäure.

Wird ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen fein zerriebener Traubensäure und doppelt chromsaurem Kali in einer Porcellanschaale schnell mit so viel Wasser benetzt, dass eine breiartige Masse entsteht, so erhitzt sich dasselbe nach wenigen Secunden ungemein stark, es bläht sich auf unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserdämpfen. Der Rückstand enthält eine kleine Menge Ameisensäure.

Wird auf trockene Chromsäure tropfenweise wasserfreier Weingeist gebracht, so entzündet sich derselbe unter Reduction der Säure augenblicklich. Wird in eine mit Luft und Weingeistdampf gefüllte Flasche etwas trockene Chromsäure gebracht, so entsteht eine Explosion. Aether verhält sich wie Weingeist *(Böttger)*. Wird Weingeist mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure destillirt, so gehen Essigsäure, Ameisensäure und Aldehyd über, und der Rückstand enthält essigsaures Chromoxyd.

Wird Amyloxydhydrat (Kartoffelfuselöl) mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und dem Gemenge etwas doppelt chromsaures Kali zugefügt, so scheidet sich sogleich Valeryloxydhydrat in Gestalt eines Oels aus.

1 At. Fuselöl	$C_{10}\,H_{11}\,O,\,H\,O$
— 2 „ Wasserstoff	H_2
= 1 „ Valeryloxyd	$C_{10}\,H_9\,O,\,H\,O.$

Durch Destillation von Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure bildet sich spiroylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure. Wahrscheinlich zerfällt das Salicin zuerst in Zucker und Saligenin, welches dann durch Oxydation die spiroylige Säure liefert.

1 At. Saligenin	$C_{28}\,H_{16}\,O_8$	=	2 At. spiroylige Säure	$C_{28}\,H_{12}\,O_8$
+ 4 „ Sauerstoff	O_4		4 „ Wasser	$H_4\,O_4$
	$C_{28}\,H_{16}\,O_{12}$			$C_{28}\,H_{16}\,O_{12}.$

Werden Farbstoffe mit Chromsäure zusammengebracht, so entstehen nach *Preisser* Verbindungen von Chromoxyd mit dem oxydirten oder zersetzten Farbstoff.

Traubenzucker, Phloridzin, Saleritin und ohne Zweifel viele indifferente organische Verbindungen geben, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt werden, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser. Die Wirkung der Chromsäure kommt demnach mit der der Superoxyde überein.

§. 225. *Einwirkung der Chlor-, Brom- und Jodsäure auf organische Verbindungen.*

Bei der Zersetzung der organischen Verbindungen durch die genannten Säuren ist ausser der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs, auch noch die Verwandtschaft des Salzbilders zum Wasserstoff zu berücksichtigen. Oft ist jedoch die Wirkung rein oxydirend. So verwandelt die Jodsäure Essigsäure in Ameisensäure unter Abscheidung von Jod. Chlorsäure zerstört die meisten organischen Verbindungen. Organische Farbstoffe werden nach einiger Zeit gebleicht. Ebenso verhält sich auch die unterchlorige und chlorige Säure; dieselben bleichen ebenso rasch, wie reines Chlor. Wird unterchlorigsaurer Kalk mit verdünntem Weingeist destillirt, so geht Chlorformyl über.

Concentrirte Chlorsäure zersetzt den Weingeist mit grosser Heftigkeit, welche bis zur Entzündung gehen kann, unter Bildung von Essigsäure und Salzsäure.

§. 226. *Einwirkung der Salpetersäure auf organische Verbindungen.*

Manche Verbindungen, wie Scheererit, Hatschetin, Paraffin, Bernsteinsäure, Buttersäure, Baldriansäure verhalten sich indifferent gegen die Salpetersäure. Andere, wie Laurineencampher, Hellenin und Zimmtöl ($C_{18}H_8O_2$) lösen sich in der concentrirten Säure auf, und werden durch Vermischen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Leimsüss und Leuzin verbinden sich mit der Salpetersäure zu Leimsüss- und Leuzinsalpetersäure. Auf mehrere wirkt sie im verdünnten Zustande unter Entwicklung von salpetriger Säure oxydirend, ohne das Radical zu sersetzen. So gibt Kakodyl, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Kakodyloxyd, Bittermandelöl oxydirt sich zu Benzoesäure, Cuminol zu Cuminsäure, Aldehyd zu Essigsäure, Stearinsäure zu Margarinsäure, und Indigblau oxydirt sich, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zu Isatin. In den meisten Fällen aber findet Zersetzung statt, wenn die Salpetersäure in mehr oder weniger concentrirtem Zustande auf die organischen Verbindungen einwirkt. Die Produkte, welche gebildet werden, sind verschieden, nicht allein nach der Concentration der Säure, sondern besonders nach der Zusammensetzung der organischen Substanzen. Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1) *Die Salpetersäure oxydirt das organische Radical, indem sie den Wasserstoff theilweise oder ganz in Wasser verwandelt; im letztern Falle bildet sich stets Kleesäure, welche durch weitere Oxydation in Kohlensäure übergeht.*
2) *Es findet eine gleichzeitige Oxydation des Kohlen- und Wasserstoffs statt; es entstehen neue Radicale und Oxyde derselben.*
3) *Die Salpetersäure theilt sich in O und N O_4. Der Sauerstoff oxydirt 1 At. Wasserstoff des Radicals, und N O_4 vereinigt sich mit der neuen Verbindung.*

Weingeist gibt mit verdünnter Salpetersäure das Aldehyd, Amyloxydhydrat das Valeryloxydhydrat, Borneocampher den Laurineencampher, Benzoïn verwandelt sich in Benzil, Campher in Camphersäure, indem einzelne Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt werden.

1 At. Fuselöl	$C_{10}H_{12}O_2$	=	1 At. Valeryloxyd	$C_{10}H_9O_2$
+ 2 „ Sauerstoff	O_2		2 „ Wasser	H_2O_2
	$C_{10}H_{12}O_4$			$C_{10}H_{12}O_4$.
1 „ Borneocampher	$C_{20}H_{18}O_2$	=	1 „ Laurineencampher	$C_{20}H_{16}O_2$
+ 2 „ Sauerstoff	O_2		2 „ Wasser	H_2O_2
	$C_{20}H_{18}O_4$			$C_{20}H_{18}O_4$.
1 „ Benzoïn	$C_{14}H_6O_2$	=	1 „ Benzil	$C_{14}H_5O_2$
+ 1 „ Sauerstoff	O		1 „ Wasser	$H\,O$
	$C_{14}H_6O_3$			$C_{14}H_6O_3$.
1 „ Campher	$C_{20}H_{16}O_2$	=	2 „ Camphersäure	$C_{20}H_{14}O_6$
+ 6 „ Sauerstoff	O_6		2 „ Wasser	H_2O_2
	$C_{20}H_{16}O_8$			$C_{20}H_{16}O_8$.

Die Ameisensäure und die Sauerstoff-reichen nicht flüchtigen Säuren, deren Radical nur wenige einfache Kohlen- und Wasserstoffatome enthalten, werden, mit wenigen Ausnahmen, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure sehr leicht von der Salpetersäure zersetzt. Das Hauptprodukt ist in der Regel Kleesäure, welche durch weitere Oxydation in Kohlensäure übergeht.

1 At. Weinsäure	$C_4H_2O_5$	=	2 At. Kleesäure	$C_4\;O_6$
+ 3 „ Sauerstoff	O_3		2 „ Wasser	H_2O_2
	$C_4H_2O_8$			$C_4H_2O_8$.
1 „ Ameisensäure	$C_2H\,O_3$	=	2 „ Kohlensäure	$C_2\;O_4$
+ 2 „ Sauerstoff	O_2		1 „ Wasser	$H\,O$
	$C_2H\,O_5$			$C_2H\,O_5$.

Im ersten Momente der Einwirkung wird wahrscheinlich immer der Wasserstoff oxydirt, während der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt. So ist 1 Atom Weinsäure $C_4 H_2 O_5 - H_2 = C_4 O_5$. Je nach der Menge Sauerstoff, welche sich mit $C_4 O_5$ verbindet, wird entweder Kleesäure oder ein Gemenge von Kleesäure und Kohlensäure gebildet.

Besteht das organische Radical aus vielen einfachen Atomen Kohlen- und Wasserstoff, und wirkt die Salpetersäure nur langsam, d. h. im verdünnten Zustande, ein (gewöhnlich wird eine Säure von 1,21 spez. Gew. angewandt), so bilden sich, indem immer einzelne Kohlen- und Wasserstoffatome oxydirt werden, fortwährend neue Radicale. In dem Verhältniss, als einzelne Atome Kohlen- und Wasserstoff aus der organischen Verbindung abgeschieden werden, findet eine relative Vermehrung des Sauerstoffs in der rückständigen Verbindung statt. Bei lang dauernder Einwirkung der Salpetersäure bildet sich stets Kleesäure, während derselbe Körper mit Superoxyden behandelt, Ameisensäure gibt. Die Verbindungen, welche in den verschiedenen Stadien gebildet werden, sind meistens nicht bekannt. Einige sind flüchtig, und entgehen, indem sie entweichen, der weitern Einwirkung der Säure; andere sind nicht flüchtig, besitzen aber eine grössere Beständigkeit und widerstehen bis auf einen gewissen Grad der weitern Einwirkung der Säure.

§. 227. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen ist noch wenig untersucht. Terpentinöl, Copaivaöl etc. verharzen sich. Ist die Säure concentrirt, so ist die Einwirkung sehr heftig, und steigert sich öfters bis zur Entzündung. Wird Terpentinöl mehrere Tage mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so bildet sich nach *Bromeis* Terpentinsäure, Kohlensäure und Wasser.

1½ At. Terpentinöl	$C_{30} H_{24}$	=	2 At. Terpentinsäure	$C_{28} H_{18} O_{14}$
+ 24 ,, Sauerstoff	O_{24}		2 ,, Kohlensäure	$C_2 O_4$
	$C_{30} H_{24} O_{24}$		6 ,, Wasser	$H_6 O_6$
				$C_{30} H_{24} O_{24}$.

Anisöl gibt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Anissäure, und wird Zimmtöl längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so geht es in Bittermandelöl und Benzoesäure über, indem gleichzeitig Kohlensäure und Wasser gebildet werden.

Stearinsäure oxydirt sich, mit Salpetersäure behandelt, zuerst zu Margarinsäure, und diese zerfällt dann durch fortdauernde Oxydation nach *Bromeis* und *Laurent* in Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Korksäure und Bernsteinsäure; nach und nach

verschwinden auch Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure, während sich die Menge der Korksäure und Bernsteinsäure als die beständigsten vermehrt.

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Stearinsäure} & C_{68}\,H_{66}\,O_{5} \\ + 54 \text{ ,, Sauerstoff} & \underline{\qquad\qquad O_{54}} \\ & C_{68}\,H_{66}\,O_{59} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 1 \text{ At. Korksäure} & C_{8}\,H_{6}\,O_{3} \\ 2 \text{ ,, Bernsteinsäure} & C_{7}\,H_{4}\,O_{6} \\ 2 \text{ ,, Pimelinsäure} & C_{14}\,H_{10}\,O_{6} \\ 2 \text{ ,, Adipinsäure} & C_{28}\,H_{18}\,O_{14} \\ 2 \text{ ,, Lipinsäure} & C_{10}\,H_{6}\,O_{8} \\ 22 \text{ ,, Wasser} & \underline{\quad H_{22}\,O_{22}} \\ & C_{68}\,H_{66}\,O_{59}. \end{array} \right.$$

Dieselben Produkte entstehen auch durch lang fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure.

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ At. Oelsäure} & C_{88}\,H_{78}\,O_{8} \\ + 46 \text{ ,, Sauerstoff} & \underline{\qquad\qquad O_{46}} \\ & C_{88}\,H_{78}\,O_{54} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 3 \text{ At. Korksäure} & C_{24}\,H_{18}\,O_{9} \\ 3 \text{ ,, Pimelinsäure} & C_{21}\,H_{15}\,O_{9} \\ 1 \text{ ,, Lipinsäure} & C_{15}\,H_{9}\,O_{12} \\ 1 \text{ ,, Adipinsäure} & C_{14}\,H_{9}\,O_{7} \\ 1 \text{ ,, Oenanthylsäure} & C_{14}\,H_{13}\,O_{3} \\ 14 \text{ ,, Wasser} & \underline{\quad H_{14}\,O_{14}} \\ & C_{88}\,H_{78}\,O_{54}. \end{array} \right.$$

Nach den Untersuchungen von *Radcliff* gibt der Wallrath bei seiner Oxydation zuerst Pimelinsäure, dann Adipinsäure und zuletzt Bernsteinsäure. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Ricinusöl entsteht nach *Tilley* Oenanthylsäure und Korksäure etc.

§. 228. Die indifferenten Stickstoff-freien organischen Verbindungen, wie Zucker, Gummi, Stärke etc. geben, mit Salpetersäure behandelt, Kleesäure und Zuckersäure oder Schleimsäure. Je concentrirter die Säure ist, desto mehr Kleesäure wird gebildet. Wahrscheinlich wird zuerst der Wasserstoff theilweise oxydirt, und die Verbindung, welche dadurch entsteht, erst im zweiten Akt der Zersetzung weiter oxydirt. Stärke, Rohr- und Traubenzucker geben die Zuckersäure, Gummi, Milch- und Schleimzucker die Schleimsäure.

$$1 \text{ At. Gummi } C_{12}\,H_{10}\,O_{10} - H_{5} = C_{12}\,H_{5}\,O_{10}.$$

$$\begin{array}{ll} \text{Wird von der Verbindung} & C_{12}\,H_{5}\,O_{10} \\ 1 \text{ At. Schleimsäure} & \underline{C_{6}\,H_{5}\,O_{8}} \text{ abgezogen} \\ \text{so bleibt} & C_{6}\quad O_{2}. \end{array}$$

und tritt zu $C_6\,O_2$ Sauerstoff, so entsteht Kleesäure und Kohlensäure. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird auch die Schleimsäure zersetzt, und Kleesäure und Kohlensäure gebildet.

1 At. Schleimsäure	$C_6\ H_5\ O_8$		2 At. Kleesäure	C_4		O_6
+ 7 „ Sauerstoff	O_7	=	2 „ Kohlensäure	C_2		O_4
			5 „ Wasser		H_5	O_5
	$C_6\ H_5\ O_{15}$			C_6	H_5	O_{15}.

Zuckersäure enthält H O mehr als die Schleimsäure.

§. 229. Auch die Stickstoff-haltigen Verbindungen werden von der Salpetersäure zersetzt. Die Produkte, welche entstehen, sind noch wenig bekannt; es bilden sich Kleesäure, Ammoniak und meistens eigenthümliche Nitroverbindungen, von denen im folgenden Paragraph die Rede ist. Am genauesten erforscht ist die Zersetzung, welche die Harnsäure durch die Einwirkung der Salpetersäure erleidet. Es bildet sich durch Oxydation und gleichzeitige Zersetzung des Wassers, je nach der Concentration der Säure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Dialursäure etc. (Man sehe im speciellen Theil: Harnsäure.)

§. 230. In den meisten Fällen entstehen bei der Einwirkung der Salpetersäure sowohl auf die Kohlenwasserstoffe, als auf die Oxyde derselben, die sogenannten *Nitroverbindungen*; in dem Momente, als 1 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Wasserstoff des Radicals Wasser bildet, vereinigt sich $N\ O_4$ mit der zersetzten Verbindung (§. 207). So gibt Benzin das Nitrobenzin, Naphtalin das Nitronaphtalin, Benzoesäure die Nitrobenzoesäure, Zimmtsäure die Nitrozimmtsäure, spiroylige Säure die nitrospiroylige Säure etc. Werden durch 2 At. Salpetersäure 2 At. Wasserstoff des Radicals oxydirt, so enthält die neue Verbindung 2 At. $N\ O_4$.

	1 At. Benzin	$C_{12}\ H_6$
	+ 1 „ Salpetersäure	$N\ O_5$
		$C_{12}\ H_6,\ N\ O_5$
geben:		
	1 At. Nitrobenzin	$C_{12}\ H_5,\ N\ O_4$
	1 „ Wasser	$H\ O$
		$C_{12}\ H_6,\ N\ O_5$.

	1 At. Naphtalin	$C_{20}\ H_8$
	+ 1 „ Salpetersäure	$N\ O_5$
		$C_{20}\ H_8,\ N\ O_5$
geben:		
	1 At. Nitronaphtalin	$C_{20}\ H_7,\ N\ O_4$
	1 „ Wasser	$H\ O$
		$C_{20}\ H_8,\ N\ O_5$.

	1 At. Spirol	$C_{12}\ H_6\ O_2$
+	2 „ Salpetersäure	$N_2\ O_{10}$
		$C_{12}\ H_6\ O_2,\ N_2\ O_{10}$

geben:

1 At. Nitrospirolsäure	$C_{12}\ H_4\ O_2,\ N_2\ O_8$
2 „ Wasser	$H_2\ \ O_2$
	$C_{12}\ H_6\ O_2,\ N_2\ O_{10}.$

	1 At. Spirol	$C_{12}\ H_6\ O_2$
+	3 „ Salpetersäure	$N_3\ O_{15}$
		$C_{12}\ H_6\ O_2,\ N_3\ O_{15}$

geben:

1 At. Pikrinsalpetersäure	$C_{12}\ H_3\ O_2,\ N_3\ O_{12}$
3 „ Wasser	$H_3\ \ O_3$
	$C_{12}\ H_6\ O_2,\ N_3\ O_{15}.$

1 At. Spirol	$C_{12}\ H_6\ O_2$
1 „ Nitrospirolsäure	$C_{12}\ H_4\ O_2 + 2\ N\ O_4$
1 „ Pikrinsalpetersäure	$C_{12}\ H_3\ O_2 + 3\ N\ O_4.$

	1 At. Benzoesäure	$C_{14}\ H_6\ O_4$
+	1 „ Salpetersäure	$N\ O_5$
		$C_{14}\ H_6\ O_4,\ N\ O_5$

geben:

1 At. Nitrobenzoesäure	$C_{14}\ H_5\ O_4,\ N\ O_4$
1 „ Wasser	$H\ \ O$
	$C_{14}\ H_6\ O_4,\ N\ O_5.$

	1 At. Spiroylsäure	$C_{14}\ H_5\ O_5$
+	1 „ Salpetersäure	$N\ O_5$
		$C_{14}\ H_5\ O_5,\ N\ O_5$

geben:

1 At. Nitrospiroylsäure	$C_{14}\ H_4\ O_5,\ N\ O_4$
1 „ Wasser	$H\ \ O$
	$C_{14}\ H_5\ O_5,\ N\ O_5.$

u. s. w.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Protein bildet sich, neben Kleesäure Ammoniak und Stickstoffgas, Xanthoproteinsäure. Diese Säure enthält jedoch kein Protein mehr, indem dasselbe ganz zersetzt wird.

1 At. Protein	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$	=	1 At. Xanthoproteinsäure	$N_4\ C_{34}\ H_{26}\ O_{14}$
2 „ Salpetersäure	$N_2\ \ O_{10}$		3 „ Kleesäure	$C_6\ \ O_9$
1 „ Wasser	$H\ O$		2 „ Ammoniak	$N_2\ \ H_6$
	$N_7\ C_{40}\ H_{32}\ O_{23}$		1 „ Stickstoff	N
				$N_7\ C_{40}\ H_{32}\ O_{23}.$

Die Formel der Xanthoproteinsäure ist wahrscheinlich:

$$N_2 C_{34} H_{24} O_4, 2 NO_4 + 2 HO.$$

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe bildet sich nach *Schunck* zuerst Polychromsäure, welche bei der weitern Zersetzung in Chrysamminsäure und Chrysolepinsäure übergeht:

Formel der Chrysamminsäure:	$N C_{15} H O_8, N O_4$	(?)
„ „ Chrysolepinsäure:	$N C_{12} H_2 O_5, 2 N O_4$	

Wird Indigblau anhaltend mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich zuerst Isatin, dann Nitrospiroylsäure und zuletzt Pikrinsalpetersäure, indem auch noch Kohlenstoff des Radicals oxydirt wird.

1 At. Isatin	$N C_{16} H_5 O_4$	=	1 At. Nitrospiroylsäure	$N C_{14} H_4 O_9$
+ 2 „ Salpetersäure	$N_2 O_{10}$		2 „ Kohlensäure	$C_2 O_4$
	$N_3 C_{16} H_5 O_{14}$		1 „ Wasser	$H O$
			2 „ Stickstoff	N_2
				$N_3 C_{16} H_5 O_{15}$.

1 At. Nitrospiroylsäure	$N C_{14} H_4 O_9$
+ 2 „ Salpetersäure	$N_2 O_{10}$
	$N_3 C_{14} H_4 O_{19}$
geben:	
1 At. Pikrinsalpetersäure	$N_3 C_{12} H_3 O_{14}$
2 „ Kohlensäure	$C_2 O_4$
1 „ Wasser	$H O$
	$N_3 C_{14} H_4 O_{19}$.

1 At. Nitrospiroylsäure	$C_{14} H_4 O_5, N O_4$.
1 „ Nitrospirolsäure	$C_{12} H_4 O_2, 2 N O_4$.
1 „ Pikrinsalpetersäure	$C_{12} H_3 O_2, 3 N O_4$.

Die durch Salpetersäure erhaltenen Verbindungen haben fast alle saure Eigenschaften und geben meistens mit den Basen gelb gefärbte Verbindungen. Sie besitzen alle die Fähigkeit, bei schnellem Erhitzen lebhaft zu verpuffen, eine Eigenschaft, welche auch den Salzen zukommt. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure geben sie salpetrige Säure.

§. 231. *Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Schwefelverbindungen.*

Manche organische Schwefelverbindungen widerstehen sehr der Einwirkung der Salpetersäure, und eine vollständige Oxydation des Schwefels erfolgt oft erst nach langer Digestion mit der Säure, wobei, wie sich von selbst versteht, auch eine Zersetzung des Radicals statt findet. Wird Mercaptan mit Salpeter-

säure behandelt, so bildet sich zuerst schwefligsaures Schwefeläthyl, und durch weitere Oxydation Sulfäthylschwefelsäure.

$$C_4\,H_5\,S,\,S\,H + O_3 = C_4\,H_5\,S,\,S\,O_2 + H\,O, \text{ und}$$

$$C_4\,H_5\,S,\,S\,O_2 + O_2 = C_4\,H_5 \left\{ \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \right., S\,O_3.$$

Die Sulfäthylschwefelsäure bildet sich auch durch Behandlung von doppelt Schwefeläthyl mit Salpetersäure.

Zweifach Schwefelelayl, mit Salpetersäure oxydirt, liefert neben Schwefelsäure, Sulfacetylschwefelsäure.

2 At.	zweifach Schwefelelayl	$C_4\,H_4\,S_4$
+ 12 „	Sauerstoff	O_{12}
		$C_4\,H_4\,S_4\,O_{12}$
geben:		
1 At.	Sulfacetylschwefelsäure	$C_4\,H_3\,S_3\,O_8$
1 „	Wasser	$H\,O$
1 „	Schwefelsäure	$S\,O_3$
		$C_4\,H_4\,S_4\,O_{12}$.

$$\text{Sulfacetylschwefelsäure} = C_4\,H_3 \left\{ \begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix} \right. + 2\,S\,O_3.$$

Bei der Einwirkung mässig concentrirter Salpetersäure auf Senföl entsteht zuerst Schwefelsäure und Nitrosinapylharz, dann Nitrosinapylsäure, Kleesäure, Schwefelsäure und Kohlensäure; zuletzt wird sämmtlicher Schwefel oxydirt. Die Salpetersäure wirkt gleichzeitig auf das Radical und den Schwefel ein. Indem dem Radicale durch 3 At. Sauerstoff von 3 At. Salpetersäure 3 At. Wasserstoff entzogen worden, verbinden sich mit demselben 3 At. $N\,O^4$. Ein anderer Theil Salpetersäure oxydirt einen Theil des vorhandenen Schwefels zu Schwefelsäure.

3 At.	Senföl	$N_3\,C_{24}\,H_{15}\,S_6$
3 „	Salpetersäure	$N_3\,O_{15}$
6 „	Sauerstoff	O_6
		$N_3\,C_{24}\,H_{15}\,S_6,\,N_3\,O_{21}$
geben:		
1 At.	Nitrosinapylharz	$N_3\,C_{24}\,H_{12}\,S_4,\,N_3\,O_{12}$
2 „	Schwefelsäure	$S_2\,O_6$
3 „	Wasser	$H_3\,O_3$
		$N_3\,C_{24}\,H_{15}\,S_6,\,N_3\,O_{21}$.

$$\text{Nitrosinapylharz} = N_3\,C_{24}\,H_{12}\,S_4,\,3\,N\,O_4.$$

$$\text{Nitrosinapylsäure} = N_3\,C_{18}\,H_9\,S,\,3\,N\,O_4,\,N\,O_5.$$

Es werden also bei der weitern Einwirkung der Salpetersäure $C_6\,H_3$ und S_3 zu Kleesäure, Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure oxydirt.

§. 232. *Einwirkung der Salpetersäure auf organische Chlorverbindungen.*

Die Zersetzungen, welche die organischen Chlorverbindungen durch Salpetersäure erleiden, sind meistens nicht bekannt. Wird doppelt Chlornaphtalin ($C_{10}\ H_4\ Chl_2$) anhaltend mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich Phtalinsäure, Kleesäure und Wasser, während nach *Marignac* zugleich eine ölige Flüssigkeit gebildet wird, welche wahrscheinlich aus $C_2\ Chl + N\ O_4$ besteht.

1 At. der Verbindung	$C_{10}\ H_4$	=	1 At. Phtalinsäure	$C_8\ H_2\ O_3$
+ 8 „ Sauerstoff	O_8		1 „ Kleesäure	$C_2\ \ O_3$
			2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
	$C_{10}\ H_4\ O_8$			$C_{10}\ H_4\ O_8.$

Nach neuern Untersuchungen von *Laurent* bilden sich durch den Sauerstoff der Salpetersäure auf mehrere Körper, welche durch Einwirkung des Chlors auf Naphtalin entstehen, Verbindungen, welche den Formeln:

$$C_{20}\ H_4\ Chl_2\ O_2.$$
$$C_{20}\ H_5\ Chl\ O_3.$$
$$C_{20}\ Chl_6\ O_2.$$
$$C_{20}\ H\ Chl_5\ O_3.$$

u. s. w.

entsprechen.

§. 233. *Einwirkung der salpetrigen Säure und des Stickoxydgases auf organische Verbindungen.*

Wird in reine Oelsäure salpetrige Säure geleitet, so zerfällt sie in Elaidinsäure und in einen rothen öligen Körper. Wird von

2 At. Oelsäurehydrat	$C_{88}\ H_{80}\ O_{10}$	
1 „ Elaidinsäure	$C_{72}\ H_{68}\ O_7$	abgezogen,
so bleibt	$C_{16}\ H_{12}\ O_3.$	

Varrentrapp vermuthet, dass der Körper $C_{16}\ H_{12}\ O_3$ sich mit der salpetrigen Säure zu der rothen Verbindung vereinige.

Durch Einleiten von Stickoxydgas in Fenchelöl bildet sich nach den Beobachtungen von *Cahours* ein krystallinischer Körper $= C_{15}\ H_{12},\ N\ O_2$.

Mercaptan absorbirt eine grosse Menge Stickoxydgas und färbt sich damit blutroth. Durch Erhitzen wird das Stickoxydgas wieder unverändert ausgeschieden.

§. 234. *Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Verbindungen.*

Die Schwefelsäure besitzt eine grosse Neigung, sich mit organischen Körpern zu gepaarten Säuren zu verbinden, welche

sich sämmtlich dadurch auszeichnen, dass sie mit Baryt, Strontian und Kalk in Wasser lösliche Salze hervorbringen. Dieselben zerfallen in 2 Klassen. Wird mit X die organische Substanz bezeichnet, so besteht der Paarling der einen Klasse aus $X\ S\ O_2$ und der der andern aus $X\ S\ O_3$. Die Formeln für die gepaarten Schwefelsäuren sind:

$$X\ S\ O_2 + S\ O_3,\ H\ O.$$
$$X\ S\ O_3 + S\ O_3,\ H\ O.$$

§. 235. *Die Säuren der ersten Klasse* bilden sich bei der Einwirkung der Wasser-freien Schwefelsäure auf die organischen Verbindungen. 1 At. Schwefelsäure theilt sich in O und $S\ O_2$, und während O mit 1 At. Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, welches sich mit 1 At. Wasser-freier Schwefelsäure zu Hydrat vereinigt, verbindet sich $S\ O_2$ mit der Wasserstoff-ärmern Substanz zum Paarling, welcher mit 1 Atom Schwefelsäurehydrat die gepaarte Säure darstellt. Diese Säuren erleiden auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser keine Zersetzung.

Ist der organische Körper des Paarlings eine indifferente oder basische Verbindung, so sättigt die gepaarte Säure 1 At. Basis. Ist dieselbe hingegen eine organische Säure, so behält sie ihre Sättigungscapacität bei, und die gepaarte Säure verbindet sich dann mit 2 oder 3 At. Basis, je nachdem 1 oder 2 At. der organischen Säure in den Paarling eingetreten sind.

Benzin gibt, mit Wasser-freier Schwefelsäure behandelt, Sulfobenzin, und mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, Benzinschwefelsäure.

1 At. Benzin	$C_{12}\ H_6$	=	1 At. Sulfobenzin	$C_{12}\ H_5,\ S\ O_2$
+ 1 „ Schwefelsäure	$S\ O_3$		1 „ Wasser	$H\ \ O$
	$C_{12}\ H_6,\ S\ O_3$			$C_{12}\ H_6,\ S\ O_3$.

1 At. Benzin	$C_{12}\ H_6$
+ 2 „ Schwefelsäure	$2\ S_2\ O_6$
	$C_{12}\ H_6,\ 2\ S_2\ O_6$.
geben:	
1 At. Benzinschwefelsäure	$C_{12}\ H_5,\ S_2\ O_5$
1 „ Wasser	$H\ \ O$
	$C_{12}\ H_6,\ S_2\ O_6$.

Auf gleiche Weise bildet Cumen mit Wasser-freier Schwefelsäure die Cumenschwefelsäure, Tolin die Tolinschwefelsäure, Retinyl die Retinylschwefelsäure, Camphon die Camphonschwefelsäure etc.

	1 At. Cumen	$C_{18}\ H_{12}$	
	+ 2 „ Schwefelsäure		$S_2\ O_6$
		$C_{18}\ H_{12}$,	$S_2\ O_6$
geben:			
	1 At. Cumenschwefelsäure	$C_{18}\ H_{11}$,	$S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	H	O
		$C_{18}\ H_{12}$,	$S_2\ O_6$.
	1 At. Tolin	$C_{14}\ H_8$	
	+ 2 „ Schwefelsäure		$S_2\ O_6$
		$C_{14}\ H_8$,	$S_2\ O_6$
geben:			
	1 At. Tolinschwefelsäure	$C_{14}\ H_7$,	$S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	H	O
		$C_{14}\ H_8$,	$S_2\ O_6$.
	1 At. Retinyl	$C_{18}\ H_{12}$	
	+ 2 „ Schwefelsäure		$S_2\ O_6$
		$C_{18}\ H_{12}$,	$S_2\ O_6$
geben:			
	1 At. Retinylschwefelsäure	$C_{18}\ H_{11}$,	$S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	H	O
		$C_{18}\ H_{12}$,	2 $S_2\ O_3$.
	1 At. Camphon	$C_{20}\ H_{14}$	
	+ 2 „ Schwefelsäure		$S_2\ O_6$
		$C_{20}\ H_{14}$,	$S_2\ O_6$
geben:			
	1 At. Camphonschwefelsäure	$C_{20}\ H_{13}$,	$S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	H	O
		$C_{20}\ H_{14}$,	$S_2\ O_6$.

u. s. w.

Durch die Einwirkung der rauchenden und Wasser-freien Schwefelsäure auf Naphtalin bilden sich nach den Untersuchungen von *Berzelius* Sulfonaphtalin = $C_{20}\ H_8$, $S\ O_2$, Naphtalinschwefelsäure = $C_{20}\ H_8$, $S_2\ O_5$, Naphtinschwefelsäure und Glutinschwefelsäure.

Indigblau gibt mit rauchender Schwefelsäure die Indigblauschwefelsäure.

	1 At. Indigblau	$N\ C_{16}\ H_6\ O_2$	
	+ 2 „ Schwefelsäure		$S_2\ O_6$
		$N\ C_{16}\ H_8\ O_2$,	$S_2\ O_6$
geben:			
	1 At. Indigblauschwefelsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_2$,	$S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	H	O
		$N\ C_{16}\ H_6\ O_2$,	$S_2\ O_6$.

Elayl verbindet sich mit Wasser-freier Schwefelsäure zu einer weissen festen Masse = $C_2\ H_2,\ S\ O_3$, welche durch Auflösen in Wasser unter Zersetzung desselben in Isäthionsäure übergeht. Wahrscheinlich vereinigen sich im Momente der Auflösung mit 2 At. Elayl $C_4\ H_4$ die Bestandtheile von 2 At. Wasser zu $C_4\ H_6\ O_2$, welche Verbindung dann mit 2 At. Schwefelsäure 1 At. Wasser und 1 At. Isäthionsäure bildet.

	1 At. der Verbindung	$C_4\ H_6\ O_2$
	+ 2 „ Schwefelsäure	$S_2\ O_6$
		$C_4\ H_6\ O_2,\ S_2\ O_6$
geben:		
	1 At. Isäthionsäure	$C_4\ H_5\ O_2,\ S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	$H\ \ O$
		$C_4\ H_6\ O_2,\ S_2\ O_6.$

Die Isäthionsäure bildet sich ferner, wenn Aether oder Weingeist mit Wasser-freier Schwefelsäure behandelt wird. 1 Atom Aether und 5 At. Schwefelsäure bilden 1 At. Schwefelsäurehydrat und eine Verbindung = $C_4\ H_4,\ 4\ S\ O_3$.

	1 At. Aether	$C_4\ H_5\ O$
	+ 5 „ Schwefelsäure	$5\ S\ O_3$
		$C_4\ H_5\ O,\ 5\ S\ O_3$
geben:		
	1 At. der Verbindung	$C_4\ H_4\ \ 4\ S\ O_3$
	1 „ Schwefelsäurehydrat	$H\ O,\ S\ O_3$
		$C_4\ H_5\ O,\ 5\ S\ O_3.$

Wird die Verbindung $C_4\ H_4,\ 4\ S\ O_3$ in kaltem Wasser gelöst, so geht sie in Althionsäure und beim Erwärmen in Isäthionsäure über. Bei Bildung der Althionsäure wird zuerst 1 Atom Wasser aufgenommen. Aus $C_4\ H_4,\ 4\ S\ O_3$ entsteht $C_4\ H_5\ O,\ 4\ S\ O_3$ = $C_2\ H_3\ O,\ 2\ S\ O_3 + C_2\ H_2,\ 2\ S\ O_3$. Beim Erwärmen treten abermals die Bestandtheile von 1 At. Wasser ein; es bildet sich zuerst $C_4\ H_6\ O_2,\ 4\ S\ O_3$, welche Verbindung aber sogleich in Isäthionsäure und Schwefelsäurehydrat zerfällt.

	1 At. Althionsäure	$C_4\ H_5\ O,\ S_4\ O_{12}$
	+ 3 „ Wasser	$H_3\ O_3$
		$C_4\ H_8\ O_4,\ S_4\ O_{12}$
geben:		
	1 At. Isäthionsäure	$C_4\ H_5\ O_2,\ S_2\ O_5$
	2 „ Schwefelsäurehydrat	$H_2\ O_2,\ S_2\ O_6$
	1 „ Wasser	$H\ \ O$
		$C_4\ H_8\ O_4,\ S_4\ O_{12}.$

Aceton gibt, mit Wasser-freier Schwefelsäure zusammengebracht, Mesitylenschwefelsäure und Wasser. Aus 2 At. Aceton

$C_6\ H_6\ O_2$ entstehen H O und $C_6\ H_5\ O$, welche Verbindung sich mit 1 At. Schwefelsäure zu Mesitylenschwefelsäure verbindet. An die Isäthionsäure schliesst sich die Sulfäthylschwefelsäure an, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Mercaptan erhalten wird. Sämmtliche Säuren sättigen 1 At. Basis.

Wird Wasser-freie Schwefelsäure dampfförmig in Essigsäurehydrat geleitet, so bilden sich Essigschwefelsäure und Wasser, und auf gleiche Weise geht die Benzoesäure in Benzoeschwefelsäure über.

	1 At. Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3$
	+ 2 „ Schwefelsäure	$S_2\ O_6$
		$C_4\ H_3\ O,\ S_2\ O_6$
geben:		
	1 At. Essigschwefelsäure	$C_4\ H_2\ O_3,\ S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	$H\ O$
		$C_4\ H_3\ O_3,\ S_2\ O_6$.

	1 At. Benzoesäure	$C_{14}\ H_5\ O_3$
	+ 2 „ Schwefelsäure	$S_2\ O_6$
		$C_{14}\ H_5\ O_3,\ S_2\ O_6$
geben:		
	1 At. Benzoeschwefelsäure	$C_{14}\ H_4\ O_3,\ S_2\ O_5$
	1 „ Wasser	$H\ O$
		$C_{14}\ H_5\ O_3,\ S_2\ O_6$

Wasserfreie Camphersäure gibt mit 1 At. Schwefelsäure 1 At. Kohlenoxyd und 1 At. Campherschwefelsäure.

	1 At. Camphersäure	$C_{10}\ H_7\ O_3$
	2 „ Schwefelsäure	$S_2\ O_6$
		$C_{10}\ H_7\ O_3,\ S_2\ O_6$
geben:		
	1 At. Campherschwefelsäure	$C_9\ H_7\ O_3,\ S_2\ O_6$
	1 „ Kohlenoxyd	$C\ O$
		$C_{10}\ H_7\ O_3,\ S_2\ O_6$.

Es ist diess das einzige Beispiel, dass der Sauerstoff der Schwefelsäure nicht den Wasserstoff, sondern den Kohlenstoff oxydirt. Sowohl die Essig-, als Benzoe- und Campherschwefelsäure sättigen 2 At. Basis.

Wird Wasser-freie Bernsteinsäure mit Wasser-freier Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich Bernsteinschwefelsäure und Wasser.

	2 At. Bernsteinsäure	$C_4\ H_4\ O_6$
	+ 2 „ Schwefelsäure	$S_2\ O_6$
		$C_4\ H_4\ O_6,\ S_2\ O_6$
geben:	1 At. Bernsteinschwefelsäure	$C_4\ H_2\ O_5,\ S_2\ O_5$
	2 „ Wasser	$H_2\ \ O$
		$C_4\ H_4\ O_6,\ S_2\ O_6.$

Die Bernsteinschwefelsäure sättigt 3 At. Basis.

§. 236. Die Benzinschwefelsäure bildet sich ohne Zweifel, indem zuerst Sulfobenzin entsteht, welches sich im Momente seiner Bildung mit 1 At. Schwefelsäurehydrat verbindet. Das gleiche gilt auch für die Naphtalinschwefelsäure. Sulfobenzin und Sulfonaphtalin sind ganz indifferente Körper; Salpetersäure greift das Sulfobenzin nicht an, und das Sulfonaphtalin kann sogar mit Königswasser gekocht werden, ohne dass sich eine Spur Schwefelsäure bildet. Es ist daher klar, dass diese Verbindungen den Schwefel und den Sauerstoff nicht in Gestalt von schwefliger Säure enthalten. Dagegen spricht auch die Bildung der Sulfäthylschwefelsäure. Der Sauerstoff, welcher mit $C_4\ H_5\ S$ den Paarling bildet, vereinigt sich nicht mit S zu S O, denn eine solche Verbindung ist nicht bekannt. Auch die Benzinschwefelsäure wird durch Salpetersäure nicht oxydirt. Die Formeln für diese Klasse von gepaarten Schwefelsäuren sind daher:

Sulfobenzin	$C_{12}\ H_5$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right.$
Benzinschwefelsäure	$C_{12}\ H_5$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Cumenschwefelsäure	$C_{18}\ H_{11}$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Tolinschwefelsäure	$C_{14}\ H_7$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Sulfonaphtalin	$C_{20}\ H_8$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right.$
Naphtalinschwefelsäure	$C_{20}\ H_8$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Isäthionsäure	$C_4\ H_5\ O_2$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Indigblauschwefelsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_2$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\ O_3,\ H\ O.$
Essigschwefelsäure	$C_4\ H_2$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. O_3 + S\ O_3,\ H\ O.$
Benzoeschwefelsäure	$C_{14}\ H_4$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. O_3 + S\ O_3,\ H\ O.$
Bernsteinschwefelsäure	$C_8\ H_2$	$\left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. O_3 + S\ O_3,\ H\ O.$

u. s. w.

Aus dem Umstande, dass durch Erhitzen des isäthionsauren Kalis mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali gebildet wird, hat *Liebig* geschlossen, dass die Isäthionsäure Unterschwefelsäure enthalte. Dieser Ansicht ist auch *Berzelius* beigetreten. Dagegen aber sagt *Magnus* (Pogg. Annal. 47; 520), dass die Bildung der schwefligen Säure von der Temperatur abhängig sei. Steigt dieselbe nur so hoch, dass die Masse, nachdem sie aufgehört hat sich aufzublähen, zusammensintert, so findet sich in derselben so viele Schwefelsäure vor, als nöthig ist, um das in dem isäthionsauren Kali vorkommende Kali zu sättigen. Wird hingegen die Masse stärker erhitzt, so schwärzt sie sich, und schmilzt nachher. Sie enthält dann eine Quantität Schwefelsäure, die fast so gross ist, als die, welche erhalten wird, wenn aller in dem Salze vorkommende Schwefel oxydirt ist. Hieraus zieht *Magnus* den Schluss, dass die Schwefelsäure, welche aus $S\,O_2$ beim stärkern Erhitzen entsteht, nicht durch Zersetzung von schwefligsaurem Kali in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium allein erzeugt werden kann, sondern dass ein Theil derselben durch Oxydation von $S\,O_2$ auf Kosten der organischen Substanz gebildet werde. *Magnus* nimmt daher an, dass bei einer gewissen Temperatur und bei Anwesenheit von Kali die Isäthionsäure in schwefligsaures Kali und eine oxydirte organische Substanz zerfalle, während bei höherer Temperatur sie sich in schwefelsaures Kali und eine desoxydirte organische Substanz zerlege; jedenfalls aber könne aus diesem Verhalten kein Schluss auf die Zusammensetzung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur gezogen, und es dürfe nicht angenommen werden, dass die Säure Unterschwefelsäure enthalte.

§. 237. Die *gepaarten Säuren der 2ten Klasse* werden erhalten, wenn die Hydrate des Aethyloxyds, Methyloxyds, Cethyloxyds etc. mit Schwefelsäurehydrat vermischt und die Mischung auf 40—50° erwärmt wird. 1 At. Schwefelsäure verbindet sich mit dem organischen Oxyde zum Paarling, welcher mit einem andern Atom Schwefelsäurehydrat die gepaarte Säure darstellt; zugleich entsteht noch verdünnte Schwefelsäure. Die Säuren dieser Klasse unterscheiden sich hauptsächlich von der ersten dadurch, dass bei der Bildung des Paarlings weder die Schwefelsäure, noch das organische Oxyd eine Zersetzung erleidet. Werden die wässerigen Lösungen derselben mit Wasser gekocht, so zersetzt sich der Paarling; die Schwefelsäure verbindet sich mit Wasser zu Hydrat, und das Oxyd entweicht bei wenig Wasser, oder es nimmt ebenfalls 1 At. Wasser auf und geht wieder in das ursprüngliche Hydrat über. Die gepaarten Säuren dieser Abtheilung sättigen sämmtlich 1 At. Basis.

Weingeist gibt, mit Schwefelsäurehydrat vermischt, die Aethyloxydschwefelsäure, Holzgeist die Methyloxydschwefeläure,

Fuselöl die Amyloxydschwefelsäure, Oelsüss die Glycyloxydschwefelsäure, Aethal die Cethyloxydschwefelsäure etc.

	1 At. Weingeist	$C_4\ H_5\ O,\ \ H\ O$
+	2 „ Schwefelsäure	$2(H\ O,\ S\ O_3)$
		$C_4\ H_5\ O,\ 3\ H\ O,\ S\ O_3$
geben:		
	1 At. Aetherschwefelsäure	$C_4\ H_5\ O,\ H\ O,\ 2\ S\ O_3$
	2 „ Wasser	$2\ H\ O$
		$C_4\ H_5\ O,\ 3\ H\ O,\ 2\ S\ O_3$
	1 At. Fuselöl	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ \ H\ O$
+	2 „ Schwefelsäure	$2(H\ O,\ S\ O_3)$
		$C_{10}\ H_{11}\ O,\ 3\ H\ O,\ 2\ S\ O_3$
geben:		
	1 At. Amyloxydschwefelsäure	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ H\ O,\ 2\ S\ O_3$
	2 „ Wasser	$2\ H\ O$
		$C_{10}\ H_{11}\ O,\ 3\ H\ O,\ 2\ S\ O_3.$
u. s. w.		

Die Formeln für diese Säuren sind:

Aetherschwefelsäure	$(C_4\ H_5\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Methyloxydschwefelsäure	$(C_2\ H_3\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Amyloxydschwefelsäure	$(C_{10}\ H_{11}\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Glycyloxydschwefelsäure	$(C_6\ H_3\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Cethyloxydschwefelsäure	$(C_{32}\ H_{32}\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Spirolschwefelsäure	$(C_{12}\ H_5\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O.$
Valerolschwefelsäure	$(C_{10}\ H_9\ O,\ S\ O_3) + S\ O_3,\ H\ O$ (?).

Diese Säuren lassen sich auch als saure Salze organischer Basen betrachten, oder als Doppelverbindungen von schwefelsaurem Oxyd mit schwefelsaurem Wasser, ähnlich dem sauren schwefelsauren Kali $= K\ O,\ S\ O_3 + S\ O_3,\ H\ O$. Eine Auflösung von saurem schwefelsaurem Kali gibt aber mit Barytsalzen sogleich einen Niederschlag von schwefelsaurem Bayt, während z. B. die Aetherschwefelsäure durch dieselben nicht gefällt wird, sondern mit dem Baryt ein lösliches Salz bildet, aus welchem durch Schwefelsäure der Baryt niedergeschlagen, und die Aetherschwefelsäure wieder als Ganzes abgeschieden wird. Die Formel für das Barytsalz ist daher $Ba\ O\ (C_4\ H_5\ O,\ S\ O_3)\ S\ O_3$. Wird dasselbe als Doppelsalz betrachtet, so besteht es aus: $C_4\ H_5\ O,\ S\ O_3 + Ba\ O,\ S\ O_3$.

Auch durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige indifferente Verbindungen höherer Ordnung, wie auf Zucker, Holz, Phloridzin und Salicin bilden sich gepaarte Säuren. Wird zu schmelzendem Traubenzucker $1^1/_2$ Theile Schwefelsäure in klei-

nen Quantitäten gesetzt, und die erhaltene Masse mit Wasser verdünnt, so befindet sich in der Auflösung neben freier Schwefelsäure noch Zuckerschwefelsäure = $C_{24} H_{20} O_{20}$, $S O_3$. Die Holzschwefelsäure entsteht auf ähnliche Weise. Phloridzin und Salicin mit Schwefelsäure behandelt, geben Rufinschwefelsäure = $C_{28} H_{16} O_{12}$, $2 S O_3$.

2 At.	Traubenzucker	$C_{24} H_{24} O_{12}$,	
— 4 ,,	Wasser	$H_4 O_4$	
+ 1 ,,	Schwefelsäure	$C_{24} H_{20} O_{20}$,	$S O_3$
= 1 ,,	Zuckerschwefelsäure	$C_{24} H_{20} O_{20}$,	$S O_3$

2 At.	Rufin	$C_{28} H_{14} O_{10}$	
+ {2 ,,	Wasser	$H_2 O_2$	
+ {2 ,,	Schwefelsäure		$2 S O_3$
= 1 ,,	Rufinschwefelsäure	$C_{28} H_{16} O_{12}$,	$2 S O_3$.

§. 238. Die meisten organischen Verbindungen werden, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden, zersetzt; ihre Wirkung besteht theils darin, dass sie, unter Bildung von schwefligsaurem Gas, Sauerstoff an das organische Radical abgibt, und einzelne Kohlen- und Wasserstoffatome desselben oxydirt, theils darin, dass sie das chemisch gebundene Wasser den organischen Verbindungen entzieht, oder den Sauerstoff derselben bestimmt, sich mit Wasserstoff des Radicals zu Wasser zu verbinden. So zerfällt Kleesäurehydrat, mit Schwefelsäurehydrat erwärmt, in Kohlenoxyd und Kohlensäure, Ameisensäurehydrat in Kohlenoxyd und Wasser, Weinsäurehydrat durch Oxydation in Kohlenoxyd und Wasser.

1 At. Kleesäure $C_2 H O_3, H O = C O, C O_2, H O$.
1 ,, Ameisensäure $C_2 H O_3, H O = 2 C O, 2 H O$.

1 At.	Weinsäure	$C_4 H_2 O_5$	
+ 1 ,,	Schwefelsäure		$S O_3$
		$C_4 H_2 O_5$,	$S O_3$

geben:

4 At.	Kohlenoxyd	$C_4 O_4$	
2 ,,	Wasser	$H_2 O$	O
1 ,,	schweflige Säure		$S O_2$
		$C_4 H_2 O_5$,	$S O_3$.

Holz und ähnliche Verbindungen schwärzen sich sogleich, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht werden, es entstehen dunkel gefärbte Verbindungen, welche sich in der Schwefelsäure lösen; beim Kochen entweicht Kohlensäure, schweflige Säure, es bildet sich Wasser, und bei einem grossen

Ueberschuss von Schwefelsäure wird der organische Körper vollständig oxydirt.

Leinöl, Campher, Talg, Terpentin, Mastix, Elemi, Copal, Copaivabalsam, Tolubalsam, Bernstein etc. hinterlassen, wenn sie mit dem 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure so lange gekocht werden, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, eine schwarze Masse. Wird dieselbe mit Wasser ausgewaschen, und der Rückstand mit Weingeist behandelt, so löst sich eine schwarzbraune Substanz auf, welche *Hatschett* künstlicher Gerbstoff genannt hat. Sie färbt Zinn- und Bleisalze braun, und gibt mit einer Leimlösung einen braunen zähen, in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag. Körper, welche mit Salpetersäure behandelt, viele Kleesäure bilden, wie Gummi, Stärke, Zucker, Gummigutt, Weihrauch etc., sollen diese Substanz nicht geben. Der schwarze, mit Weingeist ausgewaschene Rückstand enthält Kohle, Wasser, Sauerstoff und Schwefel.

Wird 1 Theil Wasser-freier Weingeist mit 8—10 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, so entweicht Elaylgas, schwefligsaures Gas etc., und es bleibt eine schwarze Masse, die Thiomelansäure zurück, welche nach *Erdmann* aus $C_{80}\,H_{24}\,O_{20}\,S_3$ besteht.

Wird Phloridzin langsam in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so zerfällt es in Rufin und Wasser.

$$\begin{array}{c} \text{2 At. Phloridzin} \\ C_{42}\,H_{30}\,O_{24} \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{3 At. Rufin} & C_{42}\,H_{21}\,O_{15} \\ \text{9 ,, Wasser} & \underline{\quad\;\; H_9\;\, O_9} \\ & C_{42}\,H_{30}\,O_{24}. \end{array} \right.$$

Wird Terpentinöl mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, so zerfällt es in Tereben und Colophen.

$$\begin{array}{c} \text{3 At. Terpentinöl} \\ C_{60}\,H_{48} \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{1 At. Tereben} & C_{20}\,H_{16} \\ \text{1 ,, Colophen} & \underline{C_{40}\,H_{32}} \\ & C_{60}\,H_{48}. \end{array} \right.$$

Während das Terpentinöl das polarisirte Licht nach links ablenkt, besitzen Tereben und Colophen kein Rotationsvermögen.

Anisöl, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geht in Anisoïn über.

§. 239. Werden die nicht flüchtigen, aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehenden Verbindungen mit *schwefelsaurem Quecksilberoxyd* einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher das Quecksilberoxyd noch keine Zersetzung erleidet, so findet nach *Persoz* eine vollständige Oxydation der organischen Substanz

statt, ein Verhalten, welches *Persoz* zur Analyse organischer Verbindungen benutzt. Ausser Wasser, bildet sich Kohlensäure und schweflige Säure. Wird das Gasgemenge durch eine Röhre von Chlorcalcium geleitet, so lassen sich aus dem Verhältnisse der schwefligen Säure zu Kohlensäure, in Beziehung auf die Zusammensetzung der organischen Substanz folgende Fälle unterscheiden:

1) Enthält eine organische Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser, so entsteht Wasser und Kohlensäure. Das Wasser bildet sich auf Kosten der organischen Substanz, und die Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure. Auf 2 Vol. schwefligsaures Gas kommt 1 Vol. kohlensaures Gas.

2) Enthält die organische Verbindung mehr Sauerstoff, als nöthig ist, den gleichzeitig vorkommenden Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, so wird nicht allein der Wasserstoff, sondern auch ein Theil des Kohlenstoffs auf Kosten dieses Sauerstoffs in Kohlensäure verwandelt, während der noch übrige Kohlenstoff die Schwefelsäure reducirt. Wird das Volumen des schwefligsauren Gases mit dem des kohlensauren verglichen, so ergibt sich aus der Menge des erstern, wie viel Kohlensäure auf Kosten der Schwefelsäure gebildet wurde.

3) Reicht der Sauerstoff der organischen Substanz nicht zur Oxydation des vorhandenen Wasserstoffs hin, so reducirt nicht allein der Kohlenstoff, sondern auch ein Theil des Wasserstoffs die Schwefelsäure. Was nun mehr an schwefligsaurem Gas erhalten wird, als dem kohlensauren entspricht, ist durch den Wasserstoff gebildet worden; 1 Vol. Wasserstoffgas entspricht 1 Volumen schwefligsaurem Gas. Wird daher das Volumen des schwefligsauren Gases mit dem des kohlensauren verglichen, und von dem ersten das doppelte Volumen des kohlensauren Gases abgezogen, so ist der Rest des schwefligsauren Gases durch den Wasserstoff gebildet worden.

4) Enthält der organische Körper zugleich Stickstoff, so bleibt dieser in Gasgestalt zurück, wenn die beiden andern Gase durch Kali absorbirt wurden.

§. 240. *Einwirkung der schwefligen Säure auf die organischen Verbindungen.*

Wird in eine Auflösung von isatinsaurem Kali schwefligsaures Gas geleitet, oder wird Iastin mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali erhitzt, so bildet sich nach *Laurent* isatoschweflig-

saures Kali = $K O + N C_{16} H_5 O_4, 2 S O_2$. Salzsäure zersetzt dieses Salz; es bildet sich Chlorkalium, Isatin und schwefligsaure Säure; ebenso erzeugt essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von schwefligsaurem Bleioxyd und Isatin. Chlorisatinsaures und bromisatinsaures Kali geben, auf gleiche Weise behandelt, chlorisatin- und bromisatinschwefligsaures Kali. Die Sättigungscapacität der Salze wird durch die schweflige Säure nicht vermehrt.

Mit mehreren organischen Farbstoffen scheint sich die schweflige Säure zu farblosen Verbindungen zu vereinigen. Werden diese Verbindungen mit verdünnten stärkern Säuren behandelt, so tritt, indem die schweflige Säure abgeschieden wird, wieder Färbung ein. Die Farbstoffe bilden sich durch Oxydation farbloser Verbindungen. In den meisten Fällen besteht daher das Bleichen der Farbstoffe durch schweflige Säure darin, dass die letztere den Farbstoff unter Bildung von Schwefelsäure reducirt. Nach *Kuhlmann* (Annal. der Pharmaz. 38; 59) erhält eine in schwefligsaurem Gase gebleichte Blume die ganze Farbenintensität wieder, wenn sie kurze Zeit in Chlorgas getaucht wird; es wird Wasser zersetzt, das Chlor nimmt den Wasserstoff auf, während der Sauerstoff den Farbstoff wieder oxydirt.

§. 241. *Einwirkung der Phosphorsäure auf die organischen Verbindungen.*

Weingeist gibt mit Phosphorsäurehydrat eine gepaarte Säure, die Aetherphosphorsäure. Ohne Zweifel werden auch mit andern Oxydhydraten ähnliche gepaarte Säuren erhalten.

	1 At. Weingeist	$C_4 H_5 O, H O$
	1 „ Phosphorsäure	$Ph O_5$
		$C_4 H_5 O, H O, Ph O_5$
geben:		
	1 At. Aetherphosphorsäure	$C_4 H_5 O \quad Ph O_5$
	1 „ Wasser	$H O$
		$C_4 H_5 O, H O, Ph O_5$.

Viele organische flüchtige Oxyde und deren Hydrate zerfallen, wenn sie mit Wasser-freier Phosphorsäure destillirt werden, in Wasser, welches sich mit der Phosphorsäure verbindet, und in Kohlenwasserstoffe (§. 162). So gibt Campher das Camphron, Amyloxydhydrat das Amilen, Aethal das Ceten, Pfeffermünzcampher das Menthen, Helenin das Helenen, das feste Cedernöl das Cedren. Andere Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung, z. B. Anisöl, werden durch die Wasser-freie Phosphorsäure nicht verändert. 2 At. Margarinsäure mit Wasser-freier Phosphorsäure destillirt, verlieren nach *Erdmann* 3 At. H O; es bildet sich ein

neuer Körper, welcher aus C_{68} H_{65} O_5 besteht. Stearinsäure, auf gleiche Weise behandelt, verwandelt sich in C_{68} H_{65} O_4.

§. 242. *Einwirkung der Kohlensäure und der Sulfokohlensäure auf organische Verbindungen.*

Auch die Kohlensäure und die Sulfokohlensäure können sich mit einigen organischen Verbindungen zu gepaarten Säuren vereinigen. Wird in eine Auflösung von reinem Kalihydrat in absolutem Weingeist langsam trockenes kohlensaures Gas geleitet, so schlägt sich nach *Dumas* und *Peligot* ein Salz nieder, welches aus kohlensaurem und ätherkohlensaurem Kali besteht. Das letztere ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt, mit Wasser behandelt, sogleich in Weingeist und doppelt kohlensaures Kali. Der Holzgeist liefert, auf gleiche Weise behandelt, Methyloxydkohlensaures Kali. Die Formeln für diese Säuren sind:

Aetherkohlensäure	$(C_4\ H_5\ O,\ C\ O_2) + C\ O_2.$
Methyloxydkohlensäure	$(C_2\ H_3\ O,\ C\ O_2) + C\ O_2.$

Sie sind also wie die Aether- und Methyloxydschwefelsäure zusammengesetzt.

Entsprechend der Aether- und Methyloxydkohlensäure sind die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Sulfokohlensäure auf eine Lösung von Kali in Weingeist und Holzgeist erhalten werden, nämlich die Aethersulfokohlensäure und die Methyloxydsulfokohlensäure.

Aethersulfokohlensäure	$(C_4\ H_5\ O,\ C\ S_2) + C\ S_2.$
Methyloxydsulfokohlensäure	$(C_2\ H_3\ O,\ C\ S_2) + C\ S_2.$

Diese Säuren sättigen 1 At. Basis.

Mitscherlich betrachtet die Benzoesäure und Zimmtsäure als gepaarte Kohlensäuren (S. 26). Z. B.

Benzoesäure	$(C_{1}\ H_6,\ C_2\ O_2),\ C\ O_2 =$ Benzinkohlensäure.
Zimmtsäure	$(C_{16}\ H_9,\ C\ O_2),\ C\ O_2 =$ Cinamminkohlensäure.

§. 243. Auch *organische Säuren* verbinden sich mit andern organischen Verbindungen zu gepaarten Säuren. Wird eine Lösung von Blausäure-haltigem Bittermandelöl mit etwas Salzsäure unter dem Siedpunkte des Wassers verdunstet, so scheidet sich nach *Völckel* aus der concentrirten Flüssigkeit ein öliger Körper ab, welcher aus C_{14} H_6 O_2, Cy H besteht; die Verbindung zersetzt sich bei 170⁰ in Blausäure und Bittermandelöl. Wird sie aber mit concentrirter Salzsäure verdunstet, so zerfällt sie in Bittermandelölameisensäure (Mandelsäure) und Ammoniak.

	1 At. blausaures Bittermandelöl	$N\,C_{16}\,H_7\,O_2$
	+ 3 „ Wasser	$H_3\,O_3$
		$N\,C_{16}\,H_{10}\,O_5$
geben:		
	1 At. Ammoniak	$N\,H_3$
	1 „ Bittermandelöl	$C_{14}\,H_7\,O_2$
	1 „ Ameisensäure	$C_2\,H\,O_3$
		$N\,C_{16}\,H_{10}\,O_5$.

Weingeist bildet mit Weinsäure die Aetherweinsäure, mit Kleesäure die Aetherkleesäure, und ebenso gibt der Holzgeist Methyloxydkleesäure, Methyloxydweinsäure etc. Die Säuren kommen mit den gepaarten Schwefelsäuren der 2ten Klasse überein, und sättigen sämmtlich 1 At. Basis. Durch Behandlung mit Wasser zerfallen sie in 1 At. Weingeist oder Holzgeist und 2 At. Kleesäure oder Weinsäure etc.

Aetherweinsäure $(C_4\,H_5\,O,\ C_4\,H_2\,O_5) + C_4\,H_2\,O_5,\ H\,O$.
Methyloxydkleesäure $(C_2\,H_3\,O,\ C_2\,O_3) + C_2\,O_3,\ H\,O$.

Wahrscheinlich kommen in der Natur gepaarte organische Säuren vor, welche den gepaarten Schwefelsäuren der ersten Klasse entsprechen, und durch Behandlung mit Wasser nicht zersetzt werden, und vielleicht müssen die Urinsäure, Zimmtsäure, Nelkensäure hieher gerechnet werden. Da die gepaarten Säuren, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Säuren entstehen, wie die Essigschwefelsäure und Benzoeschwefelsäure 2 At. Basis sättigen, so wäre es möglich, dass mehrere organische Säuren, welche *Liebig* zu den mehrbasischen rechnet, eine ähnliche Zusammensetzung hätten. Nach *Dumas* ist die Weinsäure Essigkleesäure (§. 67). Der Paarling, welcher aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Kleesäure, minus 1 At. Wasser besteht, bildet mit 1 At. Kleesäurehydrat die Weinsäure; sie ist dann eine zweibasische Säure, während Harnsäure nur 1 At. Basis sättigt.

1 At. Essigschwefelsäure $C_4\,H_2 \left\{ \begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix} \right. O_3 + S\,O_3,\ H\,O$.

1 „ Weinsäure $C_4\,H_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \\ O_2 \end{matrix} \right. O_3 + Ox\,O_3,\ H\,O$.

1 „ Harnsäure $(N\,H_2,\ C_2\,O_2) + N\,C_8\,O_4,\ H\,O$.

u. s. w.

§. 244. *Einwirkung der Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf die organischen Verbindungen.*

Terpentinöl, Citronenöl, Copaivaöl, überhaupt die Kohlenwasserstoffe, welche der Formel $x\ C_5\,H_4$ entsprechen, vereinigen sich mit dem chlorwasserstoffsauren Gase zu festen Verbindungen, welche künstliche Campher genannt werden. Ein

Theil dieser Oele erleidet gewöhnlich eine Modification, und bildet dann mit der Säure einen flüssigen Körper. Die Quantität der Säure, welche aufgenommen wird, ist verschieden, so nimmt das Citronenöl noch einmal so viel auf, als das Terpentinöl. Wahrscheinlich bilden sich Wasserstoff-reichere Radicale, welche mit dem Chlor in Verbindung treten.

1 At. Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$		1 At. Citronenöl	$C_{20}H_{16}$	
+ 1 ,, Chlorwasserstoff	H	Chl	+ 2 ,, Chlorwasserstoff	H_2	Chl_2
= 1 ,, Terpentincampher	$C_{20}H_{17}$	+ Chl	= 1 ,, Citronencampher	$C_{20}H_{18}$	+ Chl_2.

Der Citronencampher kann daher als die dem Berneocampher entsprechende Chlorverbindung angesehen werden.

1 At. Borneocampher	$C_{20}H_{18} + O_2$
1 ,, Citronencampher	$C_{20}H_{18} + Chl_2$.

Werden diese Chlorverbindungen über gebrannten Kalk destillirt, so geht der Kohlenwasserstoff über, während Chlorcalcium und Kalkhydrat gebildet werden. Während aber Terpentinöl, Citronenöl etc. ein starkes Rotationsvermögen besitzen, drehen die aus den Chlorverbindungen erhaltenen Oele das polarisirte Licht weder links noch rechts, wesshalb dieselben auch verschiedene Namen erhalten haben. So wird z. B. der Kohlenwasserstoff, welcher aus der Verbindung des Terpentinöls mit Chlorwasserstoff erhalten wird, Camphen genannt etc.

Auch andere flüchtige Oele, selbst solche, welche Sauerstoff enthalten, absorbiren oft salzsaures Gas in grosser Menge, z. B. Zimmtöl, Laurineencampher etc. Ganz gleiche Verbindungen geben auch Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Wird Chinon mit concentrirter Salzsäure übergossen, so bildet sich nach *Wöhler* Chlorhydrochinon.

1 At. Chinon	$C_{25}H_8, O_8$	
+ 2 ,, Chlorwasserstoff	H_2	Chl_2
= 1 ,, Chlorhydrochinon	$C_{25}H_{10}, O_8$	Chl_2.

Wird der Campher, welcher das Terpentinöl durch Aufnahme von Wasser bildet (§. 214), mit chlorwasserstoffsaurem Gas behandelt, so bildet sich Wasser und eine Chlorverbindung.

1 At. Terpentincampher	$C_{20}H_{20}O_2$	
+ 2 ,, Chlorwasserstoffsäure	H_2	Chl_2
	$C_{20}H_{22}O_2$	Chl_2

geben:

1 At. Chlorverbindung	$C_{20}H_{20}$	Chl_2
2 ,, Wasser	H_2O_2	
	$C_{20}H_{22}O_2$	Chl_2.

Eine gesättigte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Gase in Aether oder Wasser-freien Weingeist gibt bei der Destillation Chloräthyl und Wasser, und auf gleiche Weise bildet sich aus Holzgeist das Chlormethyl etc.

1 At. Aether	$C_4\ H_5\ O$	=	1 At. Chloräthyl	$C_4\ H_5\ Chl$
+ 1 „ Chlorwasserstoff	$H\ Chl$		1 „ Wasser	$H\ O$
	$C_4\ H_6\ O\ Chl$			$C_4\ H_6\ O\ Chl.$

u. s. w.

§. 245. *Einwirkung des Chlorphosphors auf die organischen Verbindungen.*

Aehnlich der Wirkung der Wasserstoffsäuren ist die Wirkung des Chlorphosphors auf mehrere organische Oxyde; während der Sauerstoff sich mit dem Phosphor verbindet, tritt das Chlor an das organische Radical. So gibt Weingeist, mit Chlorphosphor destillirt, Chloräthyl, Holzgeist bildet Chlormethyl, Aethal das Chlorcethyl etc. Wird statt Chlorphosphor Brom- oder Jodphosphor angewandt, so werden die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen erhalten.

§. 246. *Einwirkung des Wasserstoffs auf die organischen Verbindungen.*

Wenn der Wasserstoff in dem Momente seiner Abscheidung aus Wasser, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Tellurwasserstoff oder anderen Verbindungen mit mehreren organischen Körpern in Berührung kommt, so wirkt er entweder reducirend auf die Oxyde, oder er bildet ein Wasserstoff-reicheres Radical.

Wird nach *Wöhler* in eine Auflösung von Chinon etwas Zink und Schwefelsäure gebracht, so geht es in grünes Hydrochinon über; wird die Lösung warm mit schwefliger Säure oder mit Jodwasserstoff behandelt, so bildet sich unter Wasserzersetzung farbloses Hydrochinon.

1 At. Chinon	$C_{25}\ H_8 + O_8$	1 At. Chinon	$C_{25}\ H_8 + O_8$
+ 2 „ Wasserstoff	H_2	+ 4 „ Wasserstoff	H_4
= 1 „ grünes Chinon	$C_{25}\ H_{10} + O_8$	= 1 „ weisses Chinon	$C_{25}\ H_{12} + O_8.$

Kommt Indigblau unter Mitwirkung basischer Körper im Entstehungsmomente mit Wasserstoff in Berührung, so bildet sich Indigweiss, ebenso geht Orceïnroth in Orceïnweiss, Azolitminroth in Azolitminweiss über etc. Alloxan verwandelt sich in Alloxantin.

1 At. Indigblau	$N\ C_{16}\ H_5 + O_2$	1 At. Orceïnroth	$N\ C_{18}\ H_{10} + O_5$
+ 1 „ Wassertoff	H	+ 1 „ Wasserstoff	H
= 1 „ Indigblau	$N\ C_{16}\ H_6 + O_2$	= 1 „ Orceïnweiss	$N\ C_{18}\ H_{11} + O_5.$

	1 At. Azolitminroth	$N\,C_{18}\,H_{10} + O_8$		1 At. Alloxan	$N_2\,C_8\,H_4 + O_8$
+	1 „ Wasserstoff	H	+	1 „ Wasserstoff	H
=	1 „ Azolitminweiss	$N\,C_{18}\,H_{11} + O_8$	=	1 „ Alloxantin	$N_2\,C_8\,H_5 + O_8$.

Die farblosen Verbindungen gehen sogleich wieder in den gefärbten Zustand über, wenn sie mit Luft in Berührung kommen. Alloxantin gibt mit Salpetersäure wieder Alloxan.

Euchronsäure mit Wasser und Zink in Berührung gebracht, verwandelt sich nach *Wöhler* in Euchron. Die Euchronsäure ist farblos, das Euchron aber hat eine tief blaue Farbe; es findet demnach die umgekehrte Erscheinung, wie bei den übrigen Farbstoffen, statt.

1 At.	Euchronsäure	$N\,C_{12}\quad O_6$
+ 1 „	Wasserstoff	H
= 1 „	Euchron	$N\,C_{12}\,H + O_6$ (?).

Isatin gibt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Isatyd und Wasser.

1 At.	Isatin	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4$	= { 1 At.	Isatyd	$N\,C_{16}\,H_6\,O_3$
+ 2 „	Wasserstoff	H_2	1 „	Wasser	$H\,O$
		$N\,C_{16}\,H_7\,O_4$			$N\,C_{16}\,H_7\,O_4$.

Ueber die Zusammensetzung der farblosen Wasserstoffverbindungen lassen sich auch noch andere Ansichten geltend machen. So kann angenommen werden, dass der Wasserstoff 1 At. Sauerstoff der gefärbten Verbindung in Wasser verwandle, und dass der reducirte Körper mit dem Wasser ein farbloses Hydrat bilde. Wirkt auf dieses Hydrat der Sauerstoff der Luft ein, so oxydirt es sich unter Abscheidung des Hydratwassers. Die Formel für die Verbindungen sind nach dieser Ansicht:

{ Indigblau	$N\,C_{16}\,H_5,\ O_2$	{ Orceïnroth	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_5$
{ Indigweiss	$N\,C_{16}\,H_5,\ O + H\,O$.	{ Orceïnweiss	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_4 + H\,O$.
{ Azolitmin	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_8$	{ Alloxan	$N_2\,C_8\,H_4,\ O_8$
{ Azolitminweiss	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_7 + H\,O$.	{ Alloxantin	$N_2\,C_8\,H_4,\ O_7 + H\,O$.

Dumas und *Kane* nehmen an, dass sich der Wasserstoff mit der ganzen Verbindung vereinige, und geben folgende Formeln:

{ Indigblau	$N\,C_{16}\,H_5,\ O_2$	{ Orceïnroth	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_5$
{ Indigweiss	$N\,C_{26}\,H_5,\ O_2 + H$.	{ Orceïnweiss	$N\,C_{18}\,H_{10},\ O_5 + H$.

u. s. w.

Auch die Indigblauschwefelsäuren werden durch Wasserstoff gebleicht.

§. 247. Bereits §. 210 ist angegeben worden, dass die organischen Farbstoffe durch Oxydation farbloser Verbindungen gebildet werden. So geben 1 At. Carthamin + 2 At. Sauerstoff 1 At. Carthaminroth. Auch diese Farbstoffe werden z. B. durch

Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel entfärbt. Ob jedoch nur Wasserstoff-reichere Radicale entstehen, oder ob sie durch Reduction wieder in den frühern farblosen Zustand zurückgeführt werden, ist noch nicht durch Versuche ermittelt.

§. 248. Wird eine ammoniakalische Auflösung von Nitrobenzin und Nitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheidet sich nach einiger Zeit Schwefel ab, während, wie *Claus* gezeigt hat, gepaarte Basen: das Benzidin und Naphtalidin gebildet werden. Das zweite Nitronaphtalin gibt Seminaphtalidin und das Binitrobenzin Semibenzidin.

1 At. Nitrobenzin	$C_{12}\ H_5,\ N\ O_4$	=	1 At. Benzidin	$C_{12}\ H_7,\ N$	
+ 6 „ Wasserstoff	H_6		4 „ Wasser	H_4	O_4
	$C_{12}\ H_{11},\ N\ O_4$			$C_{12}\ H_{11},\ N\ O_4$.	
1 „ Nitronaphtalin	$C_{20}\ H_7,\ N\ O_4$	=	1 „ Naphtalidin	$C_{20}\ H_9,\ N$	
+ 6 „ Wasserstoff	H_6		4 „ Wasser	H_4	O_4
	$C_{20}\ H_{13},\ N\ O_4$			$C_{20}\ H_{13},\ N\ O_4$.	
½ „ 2f.Nitronaphtalin	$C_{10}\ H_3,\ N\ O_4$	=	1 „ Seminaphtalidin	$C_{10}\ H_5,\ N$	
+ 6 „ Wasserstoff	H_6		4 „ Wasser	H_4	O_4
	$C_{10}\ H_9,\ N\ O_4$			$C_{10}\ H_9,\ N\ O_4$.	

Benzidin	$C_{12}\ H_5,\ N\ H_2$.
Semibenzidin	$C_6\ H_2,\ N\ H_2$ (?).
Naphtalidin	$C_{20}\ H_7,\ N\ H_2$.
Seminaphtalidin	$C_{10}\ H_3,\ N\ H_2$.

Auch durch Einwirkung des Wasserstoffs auf andere Nitroverbindungen werden ähnliche Reactionen beobachtet (man vergleiche §. 268).

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Chlorverbindungen sind noch keine Versuche bekannt.

§. 249. *Einwirkung des Ammoniaks auf die organischen Verbindungen.*

Mehrere Oxyde, namentlich organische Säuren, geben, wenn sie mit Ammoniak unter gewissen Bedingungen in Berührung kommen, an den Wasserstoff desselben ein oder mehrere Atome Sauerstoff ab, und im Momente, als Wasser abgeschieden wird, vereinigen sich mit dem reducirten Körper: $N\ H_2$, N H oder N zu Amid-, Imid- oder Stickstoffverbindungen. Vereinigen sich diese Verbindungen mit 1 At. des nicht reducirten Oxyds, so entstehen gepaarte indifferente oder saure Verbindungen.

Diese Körper können, je nach der organischen Substanz, erhalten werden:

1) *Durch Erhitzen organischer Ammoniaksalze.*

2) *Durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf wasser-*

freie Oxyde. Oefters jedoch bilden sich diese Verbindungen auch, wenn wässeriges Ammoniak mit dem organischen Oxyde in Berührung gebracht, oder wenn in eine weingeistige Lösung des letztern Ammoniakgas geleitet wird.

3) *Durch Zersetzung der Aethyl-, Methyl- oder Glycyloxydverbindungen mit den organischen Säuren durch Ammoniak.*

4) *Durch Einwirkung von Ammoniak auf einige Chloroxydverbindungen unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak.*

§. 250. Kleesaures Ammoniak gibt beim Erhitzen neben andern Produkten Oxamid und Wasser, und doppelt kleesaures Ammoniak Oxaminsäure und Wasser. Wird mellithsaures Ammoniak auf 150⁰ erhitzt, so zerfällt es in Paramid, Euchronsäure, Ammoniak und Wasser, und wird Spirol und Ammoniak in einer verschlossenen Röhre einer höhern Temperatur ausgesetzt, so bildet sich Benzidin und Wasser.

1 At. Kleesäure	$C_2 O_3$		2 At. Kleesäure	$C_4 O_6$
+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$		+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$
	$N H_3, C_2 O_3$			$N H_3, C_4 O_6$.
— 1 „ Wasser	$H \quad O$		— 1 „ Wasser	$H \quad O$
= 1 „ Oxamid	$N H_2, C_2 O_2$		= 1 „ Oxaminsäure	$N H_2, C_4 O_5$.
2 „ Mellithsäure	$C_8 O_6$		3 „ Mellithsäure	$C_{12} O_9$
+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$		+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$
	$N H_3, C_8 O_4$			$N H_3, C_{12} O_9$.
— 2 „ Wasser	$H_2 \quad O_2$		— 3 „ Wasser	$H_3 \quad O_3$
= 1 „ Paramid	$N H, C_8 O_4$		= 1 „ Euchronsäure	$N \quad C_{12} O_6$.
1 „ Spirol	$C_{12} H_6 O_2$	=	1 At. Benzidin	$N C_{12} H_7$
+ 1 „ Ammoniak	$N \quad H_3$		2 „ Wasser	$H_2 O_2$
	$N C_{12} H_9 O_2$			$N C_{12} H_9 O_2$.

Wasserfreie Bernsteinsäure gibt mit Ammoniakgas zusammengebracht, Succamid und Bisuccamid.

1 At. Bernsteinsäure	$C_4 H_2 O_3$	2 At. Bernsteinsäure	$C_8 H_4 O_6$
+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$	+ 1 „ Ammoniak	$N H_3$
	$N H_3, C_4 H_2 O_3$		$N H_3, C_8 H_4 O_6$
— 1 „ Wasser	$H \quad O$	— 1 „ Wasser	$H \quad O$
= 1 „ Succamid	$N H_2, C_4 H_2 O_2$	= 1 „ Bisuccamid	$N H_2, C_8 H_4 O_5$

Wird reines Bittermandelöl in wässerigem Ammoniak gelöst, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von Hydrobenzamid aus, und wird Benzoïn mit Ammoniak in Berührung gebracht, so bildet sich ein unlösliches Pulver, das Benzoïnamid. Isatin und wässeriges Ammoniak bilden, je nach der Concentration des letztern und der Dauer der Einwirkung, Isatamid, Isatimid und Biisatimid.

3 At.	Bittermandelöl	$C_{42} H_{18} O_6$
+ 2 ,,	Ammoniak	$N_2 H_6$
		$N_2 H_6, C_{42} H_{18} O_6$
— 6 ,,	Wasser	$H_6 \quad O_6$
= 2 ,,	Hydrobenzamid	$N_2 \quad C_{42} H_{18}$.
3 ,,	Benzoïn	$C_{42} H_{18} O_6$
+ 2 ,,	Ammoniak	$N_2 H_6$
— 6 ,,	Wasser	$H_6 \quad O_6$
= 2 ,,	Benzoïnamid	$N_2 \quad C_{42} H_{18}$.

1 At.	Isatin	$N C_{16} H_5 O_4$
+ 1 ,,	Ammoniak	$N H_3$
		$N H_3, N C_{16} H_5 O_4$
— 1 ,,	Wasser	$H \quad O$
= 1 ,,	Isatimid	$N H_2, N C_{16} H_5 O_3$
1 ,,	Isatin	$N C_{16} H_5 O_4$
+ 1 ,,	Ammoniak	$N H_3$
		$N H_3, N C_{16} H_5 O_4$
— 2 ,,	Wasser	$H_2 \quad O_2$
= 1 ,,	Isatimid	$N H, N C_{16} H_6 O_2$.

1 At.	Isatimid	$N H, N C_{16} H_5 O_2$
+ 1 ,,	Isatin	$N C_{16} H_5 O_4$
= 1 ,,	Bisatimid	$N H, N_2 C_{32} H_{10} O_6$.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von spiroyliger Säure Ammoniak gesetzt, so scheiden sich nach gelindem Erwärmen Krystalle von Spiroylimid aus. Entsprechend dieser Verbindung sind die, welche durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlor- und Bromspiroylsäure erhalten werden. Eine weingeistige Lösung von Chlorisatin gibt mit Ammoniak Chlorisatimid, und wird Chlorisatin mit Weingeist und Ammoniak gekocht, so bildet sich Bichlorisatimid.

3 At.	spiroylige Säure	$C_{42} H_{15} O_9$
+ 2 ,,	Ammoniak	$N_2 H_6$
		$N_2 H_6, C_{42} H_{15} O_9$
— 3 ,,	Wasser	$H_3 \quad O_3$
= 1 ,,	Spiroylimid	$N_2 H_3, C_{42} H_{15} O_6$.

3 At.	Chlorspiroylsäure	$C_{42} H_{15} Chl_3 O_{12}$
+ 2 ,,	Ammoniak	$N_2 H_6$
		$N_2 H_6, C_{42} H_{15} Chl_3 O_{12}$
— 6 ,,	Wasser	$H_3 \quad H_3 \quad O_6$
= 1 ,,	Chlorspiroylimid	$N_2 H_3, C_{42} H_{12} Chl_3 O_6$.

	1	At.	Chlorisatin	$N\,C_{16}\,H_4\,Chl\,O_4$
+	1	„	Ammoniak	$N\,H_3$
				$N\,H_3,\ N\,C_{16}\,H_4\,Chl\,O_4$
—	2	„	Wasser	$H_2 \qquad O_2$
=	1	„	Chlorisatimid	$N\,H,\ N\,C_{16}\,H_4\,Chl\,O_2$

	2	At.	Chlorisatin	$N_2\,C_{32}\,H_8\,Chl_2\,O_8$
+	1	„	Ammoniak	$N\,H_3$
				$N\,H_3,\ N_2\,C_{32}\,H_8\,Chl_2\,O_8$
—	2	„	Wasser	$H_2 \qquad O_2$
=	1	„	Bichlorisatimid	$N\,H,\ N_2\,C_{32}\,H_8\,Chl_2\,O_6$.

Kleeäther zersetzt sich mit wässerigem Ammoniak in Oxamid und Weingeist, und mit Ammoniakgas in Aetheroxamid und Weingeist. Aetheroxamid und wässeriges Ammoniak bilden Oxaminsäure und Weingeist. Die gleiche Zersetzung erleidet auch das kleesaure Methyloxyd, wenn es mit Wasser-haltigem oder Wasser-freiem Ammoniak zusammengebracht wird. Fumarsaurer Aether und Ammoniak geben Weingeist und Fumaramid.

	1	At.	Kleeäther	$C_2\,O_3,\ C_4\,H_5\,O$
+	1	„	Ammoniak	$N\,H_3$
				$N\,H_3,\ C_2\,O_3,\ C_4\,H_5\,O$
—	1	„	Weingeist	$H \qquad O,\ C_4\,H_5\,O$
=	1	„	Oxamid	$N\,H_2,\ C_2\,O_2$.

	2	At.	Kleeäther	$C_4\,O_6,\ 2\,C_4\,H_5\,O$
+	1	„	Ammoniak	$N\,H_3$
				$N\,H_3,\ C_4\,O_6,\ 2\,C_4\,H_5\,O$
—	1	„	Weingeist	$H \qquad O,\ C_4\,H_5\,O$
=	1	„	Aetheroxamid	$N\,H_2,\ C_4\,O_5,\ C_4\,H_5\,O$.

	1	At.	Fumaräther	$C_4\,H\,O_3,\ C_4\,H_5\,O$
+	1	„	Ammoniak	$N\,H_3$
				$N\,H_3,\ C_4\,H\,O_3,\ C_4\,H_5\,O$
—	1	„	Weingeist	$H \qquad O,\ C_4\,H_5\,O$
=	1	„	Fumaramid	$N\,H_2,\ C_4\,H\,O_2$.

	1	At.	Aetheroxamid	$N\,H_2,\ C_4\,O_5,\ C_4\,H_5\,O$
+	1	„	Wasser	$H \qquad O$
				$N\,H_3,\ C_4\,O_6,\ C_4\,H_5\,O$
—	1	„	Weingeist	$H \qquad O,\ C_4\,H_5\,O$
=	1	„	Oxaminsäure	$N\,H_2,\ C_4\,O_5$.

Margarinsaures Glycyloxyd (Margarin) und Ammoniak bilden Margaramid und Glycyloxydhydrat.

	1 At.	Margarin	$C_{34}\ H_{33}\ O_3,\ C_6\ H_3\ O$
+	1 ,,	Ammoniak	$N\ H_3$
			$N\ H_3,\ C_{34}\ H_{33}\ O_3,\ C_6\ H_3\ O$
—	1 ,,	Glycyloxydhydrat	$H\ \ O,\ C_6\ H_3\ O$
=	1 ,,	Margaramid	$N\ H_2,\ C_{34}\ H_{33}\ O_2.$

Chlorbenzoyl und Ammoniakgas bilden Benzamid und Salmiak.

	1 At.	Chlorbenzoyl	$C_{14}\ H_5\ O_2\ Chl$
+	2 ,,	Ammoniak	$N_2\ H_6$
			$N_2\ H_6,\ C_{14}\ H\ \ O_2\ Chl$
—	1 ,,	Salmiak	$N\ H_4\ \ Chl$
=	1 ,,	Benzamid	$N\ H_2,\ C_{14}\ H_5\ O_2.$

In rohem Blausäure-haltigem Bittermandelöl bildet sich öfters auch Bibenzamid. Hieher gehört auch das von *Fehling* dargestellte Benzonitril.

§. 251. Die Formeln für diese Verbindungen sind daher:

Oxamid	$N\ H_2,\ C_2\ O_2.$
Oxaminsäure	$(N\ H_2,\ C_2\ O_2),\ C_2\ O_3.$
Paramid	$N\ H,\ C_8\ O_4.$
Euchronsäure	$(N\ \ ,\ C_8\ O_3),\ C_4\ O_3.$
Succinamid	$N\ H_2,\ C_4\ H_2\ O_2.$
Bisuccinamid	$(N\ H_2,\ C_4\ H_2\ O_2),\ C_4\ H_2\ O_3.$
Fumarid	$N\ H_2,\ C_4\ H\ \ O_2.$
Margaramid	$N\ H_2,\ C_{34}\ H_{33}\ O_2.$
Hydrobenzamid	$N,\ C_{21}\ H_9.$
Benzoïnamid	$N,\ C_{21}\ H_9.$
Cyanbenzoyl	$N,\ C_{14}\ H_5.$
Benzimid	$N\ H,\ C_{14}\ H_6\ O$ (?).
Bibenzimid	$(N\ H,\ C_{14}\ H_5\ O),\ C_{14}\ H_5\ O_3.$
Benzamid	$N\ H_2,\ C_{14}\ H_5\ O_2.$
Spiroylimid	$\begin{pmatrix} N\ H,\ C_{14}\ H_5\ O \\ N\ H_2,\ C_{14}\ H_5\ O_2 \end{pmatrix},\ C_{14}\ H_5\ O_3.$
Chlorspiroylimid	$\begin{pmatrix} N\ H,\ C_{14}\ H_4\ Chl\ O \\ N\ H_2,\ C_{14}\ H_4\ Chl\ O_2 \end{pmatrix},\ C_{14}\ H_4\ Chl\ O_3.$
Isatimid	$N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2.$
Bisatimid	$(N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2),\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4.$
Isatamid	$N\ H_2,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3.$
Chlorisatimid	$N\ H,\ N\ C_{16}\ H_4\ Chl\ O_2.$
Bichlorisatimid	$(N\ H,\ N\ C_{16}\ H_4\ Chl\ O_2),\ N\ C_{16}\ H_4\ Chl\ O_4.$

u. s. w.

Auch in der Natur kommen ähnliche Verbindungen vor, und namentlich müssen hieher Amygdalin, Asparagin, Theïn (?) ge-

rechnet werden; sie machen den Uebergang zu den gepaarten organischen Basen.

Amygdalin	$N H, C_{40} H_{26} O_{22}$.
Asparagin	$N H_2, C_8 H_2 O_5$.
Theïn	$N H, C_4 H_4 O$ (?).

Zu diesen Verbindungen gehören ferner der Harnstoff, die sogenannte unlösliche Cyanursäure etc.

§. 252. Die meisten organischen Verbindungen dieser Klasse sind in Wasser unlöslich und werden selbst durch kochendes Wasser nicht zersetzt. *Sie besitzen aber alle die Eigenschaft, unter Mitwirkung einer stärkern Säure oder einer alkalischen Basis das Wasser zu zerlegen. Der Wasserstoff bildet mit dem Stickstoff Imid, Amid oder Ammoniak und der Sauerstoff mit der reducirten organischen Verbindung wieder das ursprüngliche Oxyd.* Z. B.

1 At. Euchronsäure	$N \quad C_{12} O_6$	=	3 At. Mellithsäure		$C_{12} O_9$
+ 3 ,, Wasser	$H_3 \quad O_3$		1 ,, Ammoniak	$N H_3$	
	$N H_3, C_{12} O_6$			$N H_3, C_{12} O_9$.	

1 At. Oxamid	$N H_2, C_2 O_2$
+ 1 ,, Wasser	$H_2 \quad O$
= 1 ,, kleesaures Ammoniak	$N H_3, C_2 O_3$.
1 At. Succinamid	$N H_2, C_4 H_2 O_2$
+ 1 ,, Wasser	$H \quad O$
= 1 ,, bernsteinsaures Ammoniak	$N H_3, C_4 H_2 O_3$.

u. s. w.

Da bei der Bildung des kleesauren Ammoniaks aus Oxamid sich das Amid ($N H_2$) mit dem Wasserstoff, und die oxatylige Säure ($C_2 O_2$) mit dem Sauerstoff verbindet, so nimmt *Dumas* an, dass sich $N H_2$ sauer gegen $C_2 O_2$ verhalte. „Man weiss, äussert sich *Dumas* (dessen Lehrbuch „der Chemie 5; 85), dass überhaupt ein Körper, welcher das Wasser „zersetzt, sich der Elemente desselben in der Art bemächtigt, dass der „negative Bestandtheil den Wasserstoff, und der positive den Sauerstoff „anzieht. Daraus folgt nun, dass das Amid, welches den Wasserstoff „aufnimmt, der negative Bestandtheil, und die Verbindung $C_2 O_2$, „welche sich mit dem Sauerstoff vereinigt, das positive Element des „Oxamids sein muss. Man kann das Oxamid als einen, den Chlor„metallen ähnlichen Körper betrachten, in welchem $C_2 O_2$ die Rolle „des Metalls und $N H_2$ die des Chlors spielt. Das Oxamid entspricht „dann dem Chlorür und der Harnstoff dem Chlorid." Im Oxamid, so wie in den übrigen Amiden, ist jedenfalls das Amid die basische Verbindung. Dasselbe nimmt den Wasserstoff und $C_2 O_2$ den Sauerstoff auf, weil die basischen Eigenschaften des Amids durch die des Wasserstoffs und die sauern von $C_2 O_2$ durch die des Sauerstoffs verstärkt werden, dadurch also neue Verbindungen von ausgezeichneten, chemisch

entgegengesetzten Charakteren entstehen, welche eine grosse Verwandtschaft zu einander haben. Nach *Dumas* müsste das Ammoniak eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure = (N H_2) H sein.

§. 253. Einige Stickstoff-freie farblose Verbindungen zersetzen, wenn sie unter Mitwirkung des Sauerstoffs mit Ammoniak in Berührung kommen, dasselbe in der Art, dass Stickstoff-haltige und Wasserstoff-reichere Radicale gebildet werden, welche sich gleichzeitig zu meistens roth gefärbten Verbindungen oxydiren. Zu diesen Verbindungen gehört das Orcin, welches in Variolaria dealbata enthalten ist, das Lecanorin, welches sich hauptsächlich in Variolaria lactea vorfindet. Aehnliche Körper finden sich in Borella tinctoria, so wie in andern Flechten, welche zur Orseille- und Lakmusbereitung angewandt werden. Lecanorin zerfällt zuerst in Kohlensäure und Orcin, und dieses dann durch Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff in Orceïn; auch das Phloridzin, welches in der Wurzelrinde mehrerer Obstbäume enthalten ist, gehört hieher. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Imid- und Amidverbindungen dadurch, dass sie mit Alkalien behandelt bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak entwickeln, sich wie Säuren verhalten, und sich mit Ammoniak zu blauen Verbindungen vereinigen.

	1 At. Orcin	$C_{18}\ H_7\ O_3$		1 At. Phloridzin	$C_{21}\ H_{12}\ O_8$
+	1 „ Ammoniak	$N\ H_3$	+	1 „ Ammoniak	$N\ H_3$
	5 „ Sauerstoff	O_5		5 „ Sauerstoff	O_5
=	1 „ Orceïn	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_8$	=	1 „ Phloridzeïn	$N\ C_{21}\ H_{15}\ O_{13}$.

	1 At. Lecanorin	$C_{20}\ H_9\ O_9$		1 At. Orceïn	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_8$
+	1 „ Ammoniak	$N\ H_3$	=	2 „ Kohlensäure	$C_2\ O_4$
	5 „ Sauerstoff	O_5		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$N\ C_{20}\ H_{12}\ O_{14}$			$N\ C_{20}\ H_{12}\ O_{14}$.

	1 At. Erythrylin	$C_{22}\ H_{16}\ O_6$		1 At. Orceïn	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_8$
+	1 „ Ammoniak	$N\ H_3$	=	4 „ Kohlensäure	$C_4\ O_8$
	19 „ Sauerstoff	O_{19}		9 „ Wasser	$H_9\ O_9$
		$N\ C_{22}\ H_{19}\ O_{25}$			$N\ C_{22}\ H_{19}\ O_{25}$.

Wahrscheinlich entsteht das Indigblau auf eine ähnliche Weise.

§. 254. *Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, des Schwefelammoniums und der alkalischen Schwefelmetalle auf die organischen Verbindungen.*

Mit einigen organischen Farbstoffen scheint sich, nach den Untersuchungen von *Kane*, der Schwefelwasserstoff zu farblosen Verbindungen vereinigen zu können. Wird in eine alkalische

Lösung von Orceïn, b. Orceïn und Azolitmin Schwefelwasserstoff geleitet, so entfärbt sich die Flüssigkeit ohne Absatz von Schwefel. Wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so nimmt sie wieder, indem der Schwefelwasserstoff entweicht, ihre frühere Farbe an.

In manchen Fällen werden organische Oxyde durch Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass sich Wasser bildet, und der ausgeschiedene Sauerstoff durch Schwefel vertreten wird. Mit der Schwefelverbindung vereinigt sich oft noch Schwefelwasserstoff.

Wird in eine gesättigte Lösung von Chinon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas geleitet, so bildet sich ein Niederschlag von braunem Sulfohydrochinon; und wird dasselbe wie Wasser von 60⁰ suspendirt, so geht es durch abermaliges Behandeln mit Schwefelwasserstoff in gelbes Sulfohydrochinon über *(Wöhler)*.

	1 At. Chinon	$C_{25}\ H_8\ O_8$
	4 „ Schwefelwasserstoff	$H_4\ S_4$
		$C_{25}\ H_{12}\ O_8\ S_4$
geben:		
	1 At. braunes Sulfohydrochinon	$C_{25}\ H_{11}\ O_7\ S_4$
	1 „ Wasser	$H\ O$
		$C_{25}\ H_{12}\ O_8\ S_4$.

1 At. braunes Sulfohydrochinon	$C_{25}\ H_{11} \left\{ \begin{matrix} O_7 \\ S \end{matrix} \right.$	$+ 3\ S\ H$
+ 1 „ Schwefelwasserstoff		$S\ H$
= 1 „ gelbes Sulfohydrochinon	$C_{25}\ H_{11} \left\{ \begin{matrix} O_7 \\ S \end{matrix} \right.$	$+ 4\ S\ H$.

Wird Isatin in der weingeistigen Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich Sulfisatin und Wasser.

	1 At. Isatin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4$
	+ 3 „ Schwefelwasserstoff	$H_3\ S_3$
		$N\ C_{16}\ H_8\ O_4\ S_3$
geben:		
	1 At. Sulfisatin	$N\ C_{16}\ H_6\ O_2\ S_3$
	2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$N\ C_{16}\ H_8\ O_4\ S_3$.

Wird Chlorisatin auf gleiche Weise behandelt, so bildet sich Sulfochlorisatin.

	1 At. Chlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl$
	+ 5 „ Schwefelwasserstoff	$H_5\ S_5$
		$N\ C_{16}\ H_9\ O_4\ Chl\ S_5$
geben:		
	1 At. Sulfochlorisatin	$N\ C_{16}\ H_5\ Chl\ S_5$
	4 „ Wasser	$H_4\ O_4$
		$N\ C_{16}\ H_9\ O_4\ Chl\ S_5$.

Eine weingeistige Lösung von Bromspiroylsäure bildet in der Siedhitze mit Schwefelwasserstoff behandelt, Sulfobromspiroylsäure.

	1 At. Bromspiroylsäure	$C_{14}\ H_5\ O_4\ Br$
+	2 „ Schwefelwasserstoff	$H_2\ \ S_2$
		$C_{14}\ H_7\ O_4\ Br\ S_2$
geben:		
	1 At. Sulfobromspiroylsäure	$C_{14}\ H_5\ O_2\ Br\ S_2$
	2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$C_{14}\ H_7\ O_4\ Br\ S_2$.

	1 At. zweif. Bromspiroyl	$C_{14}\ H_4\ O_4\ Br_2$
+	4 „ Schwefelwasserstoff	$H_4\ \ S_4$
		$C_{14}\ H_8\ O_4\ Br_2\ S_4$
geben:		
	1 At. Bisulfobromspiroylsäure	$C_{14}\ H_6\ O_2\ Br_2\ S_4$
	2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$C_{14}\ H_8\ O_4\ Br_2\ S_4$.

Sulfisatin	$N\ C_{16}\ H_6 \begin{cases} O_2 \\ S_2 \end{cases}$
Sulfochlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ Chl = N\ C_{16}\ H_4\ Chl\ S_4 + S\ H$.
Sulfobromspiroylsäure	$C_{14}\ H_5\ Br \begin{cases} O_2 \\ S_2 \end{cases}$
Bisulfobromspiroylsäure	$C_{14}\ H_4\ Br \begin{cases} O_2 \\ S_2 \end{cases} + 2\ S\ H$.

Wird in Chloracetyloxyd [gechlorter Aether *(Malaguti)*] Schwefelwasserstoff geleitet, so bildet sich Chlorwasserstoff und Schwefelacetyloxyd.

	1 At. Chloracetyloxyd	$C_4\ H_3\ O\ Chl_2$
+	2 „ Schwefelwasserstoff	$H_2\ \ S_2$
		$C_4\ H_5\ O\ Chl_2\ S_2$
geben:		
	1 At. Schwefelacetyloxyd	$C_4\ H_3\ O\ \ S_2$
	2 „ Chlorwasserstoff	$H_2\ \ Chl_2$
		$C_4\ H_5\ O\ Chl_2\ S_2$.

§. 255. Wie der Schwefelwasserstoff verhält sich das Schwefelammonium, nur bilden sich öfters Gemenge von Stickstoff- oder Amid- und Schwefelverbindungen. So entsteht nach *Laurent* Sulfobenzoyl, wenn zu einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl Schwefelammonium gesetzt wird. Wird rohes Bittermandelöl in seinem 4- bis 5fachen Volumen Aether gelöst und zu der Lösung 1 Vol. Schwefelammonium gesetzt, so bildet sich

nach einiger Zeit eine Verbindung von Hydrobenzamid mit Sulfobenzoyl oder der Sulfazobenzoylwasserstoff (*Laurent*).

	1 At. Bittermandelöl	$C_{14}\ H_6\ O_2$
+	2 „ Schwefelwasserstoff	$H_2\ S_2$
		$C_{14}\ H_8\ O_2\ S_2$
geben:		
	1 At. Sulfobenzoyl	$C_{14}\ H_6\ S_2$
	2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$C_{14}\ H_8\ O_2\ S_2$.

	3 At. Sulfobenzoyl	$C_{42}\ H_{18}\ S_6$
+	1 „ Hydrobenzamid	$N\ C_{21}\ H_9$
=	1 „ Sulfazobenzoylwasserstoff	$N\ C_{63}\ H_{27}\ S_6$.

§. 256. Werden weingeistige Lösungen von organischen Chlorverbindungen mit einer weingeistigen Lösung alkalischer Schwefelmetalle, als Schwefelkalium, Schwefelnatrium, zusammengebracht, so bilden sich organische Schwefelverbindungen und Chlormetalle. Die Zersetzung geht oft nur sehr langsam von statten, und muss durch Wärme und directes Sonnenlicht unterstützt werden. So entstehen verschiedene Lösungen des Schwefels mit Aethyl, wenn einfach oder doppelt Schwefelkalium mit Chloräthyl zusammengebracht wird. Ebenso können Verbindungen des Methyls, Amyls, Elayls mit Schwefel erhalten werden.

$K\,S + Ae\,Chl = K\,Chl + Ae\,S$ = Schwefeläthyl.
$K\,S_2 + Ae\,Chl = K\,Chl + Ae\,S_2$ = 2fach Schwefeläthyl.
$K\,S, H\,S + Ae\,Chl = K\,Chl + Ae\,S, H\,S$ = Mercaptan.

$K\,S + El\,Chl = K\,Chl + El\,S$ = Schwefelelayl.
$K\,S_5 + El\,Chl = K\,Chl + El\,S_5$ = 5fach Schwefelelayl.
$K\,S, H\,S + El\,Chl = K\,Chl + El\,S, H\,S$ = Elaylmercaptan.

$K\,S, H\,S + Am\,Chl = K\,Chl + Am\,S, H\,S$ = Amylmercaptan.

Auf gleiche Weise gibt sulfokohlensaures Schwefeläthyl mit Chloräthyl sulfokohlensaures Schwefeläthyl und Chlorkalium, und wird eine weingeistige Lösung von Sulfocyankalium mit Chloräthyl dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich Sulfocyanäthyl.

$$K\,S, C\,S_2 + Ae\,Chl = K\,Chl + Ae\,S, C\,S_2.$$

Jedoch werden nicht alle Chlorverbindungen auf die genannte Weise zersetzt, so bildet z. B. Chlorformyl mit Schwefelkalium kein Schwefelformyl.

Werden ätherschwefelsaure Salze mit einer Lösung von

Schwefelkalium destillirt, so bilden sich schwefelsaure Salze und Schwefeläthyl.

$$K\,O\,(Ae\,O,\,S\,O_3)\,S\,O_3 + K\,S = 2\,(K\,O,\,S\,O_3) + Ae\,S.$$

u. s. w.

§. 257. *Einwirkung der reinen Alkalien auf die organischen Verbindungen.*

Die Zersetzungen, welche die organischen Verbindungen erleiden, wenn sie unter Mitwirkung einer höhern Temperatur mit den reinen Alkalien behandelt werden, sind §§. 111, 161, 162, 168, 169 und 171 abgehandelt worden. Ebenso ist in §. 214 von den Oxydationen durch Zersetzung des Wassers und in §. 210 von den durch directe Einwirkung des Sauerstoffs unter Mitwirkung von alkalischen Basen die Rede gewesen. Man vergleiche ferner, was in §. 213 hierüber angegeben ist.

Viele Verbindungen höherer Ordnung werden durch Auflösungen der reinen Alkalien in ihren nähern Bestandtheilen zerlegt. Die Zersetzung geht schnell oder langsam von statten, je nachdem eine wässerige oder weingeistige Kalilösung angewandt wird. Ist der organische Körper in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist, so wirkt eine wässerige Lösung in der Regel, weil keine hinreichende Berührung gegeben ist, nur sehr langsam ein, während eine weingeistige Kalilösung sogleich die Zersetzung bewirkt. So wird Essigäther durch eine weingeistige Kalilösung augenblicklich zersetzt, ebenso Benzoeäther, während der letztere mit einer wässerigen Lösung lange Zeit gekocht werden kann, ehe die Zersetzung beendigt ist. Dabei bildet sich essigsaures oder benzoesaures Kali und Weingeist. Eine weingeistige Lösung von Kalihydrat gibt mit Chloräthyl sogleich Chlorkalium und Weingeist. Margarin, Olein und ähnliche Fette zersetzen sich augenblicklich, wenn sie in kochendem Weingeist gelöst mit einer weingeistigen Kalilösung in Berührung kommen, und bilden margarin- oder oleinsaures Kali und Oelsüss.

Wird eine Auflösung von Kali in Weingeist mit dreifach Chloracetyl zusammengebracht, so bildet sich Chlorkalium und essigsaures Kali; dreifach Chlorformyl gibt ameisensaures Kali. 2 At. Chlorelayl geben mit 3 At. Kali 1 At. dreifach Chlorformyl und 3 At. Chlorkalium.

	1 At. Chloracetyl	Ac	Chl_3
+	3 „ Kali	O_3	K_3
=	1 „ Essigsäure + 3 At. Chlorkalium	$Ac\,O_3$	$+ 3\,Chl\,K.$

2 At. Sulfisatin und 1 At. Kalihydrat geben 1 At. Schwefelkalium und 1 At. Sulfisatyd.

$$N\ C_{16}\ H_6\ O_2\ S_2 + K\ O = N\ C_{16}\ H_6\ O_3\ S + K\ S.$$

u. s. w.

Reiner *Baryt* oder *Kalk* geben mit absolutem Weingeist zusammengebracht, Aetherbaryt oder Aetherkalk und Baryt- oder Kalkhydrat.

1 At.	Weingeist	Ae O,	H O
+ 2 ,,	Baryt	Ba O,	Ba O
=		Ae O, Ba O + H O, Ba O.	

§. 258. Sehr häufig finden gänzliche Umsetzungen statt, wenn die organischen Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat in Berührung gebracht werden; es bilden sich organische Säuren, welche sich mit den Alkalien verbinden, während gleichzeitig neue Radicale entstehen. Die Produkte, welche entstehen, sind verschieden, je nachdem das Kalihydrat in fester Gestalt oder in der wässerigen oder weingeistigen Lösung angewandt wird. So wird Aceton durch Schütteln mit Kalilösung nicht verändert, wird dasselbe aber mit gepulvertem Kalihydrat längere Zeit in Berührung gelassen, so erfolgt eine vollständige Zersetzung; es bildet sich essigsaures Kali und verschiedene Oxyde von Kohlenwasserstoff, wie Xylitöl und Xylitharz.

Wird Proteïn längere Zeit und bei Ausschluss der Luft mit einer wässerigen Lösung gekocht, so wird es vollständig, wie *Mulder* gezeigt hat, zersetzt.

2 At. Proteïn	$N_{10}\ C_{80}\ H_{62}\ O_{24}$	=	2 At. Erythroprotid	$N_2\ C_{26}\ H_{26}\ O_{10}$
+ 9 ,, Wasser	$H_9\ O_9$		2 ,, Potid	$N_2\ C_{26}\ H_{19}\ O_8$
	$N_{10}\ C_{80}\ H_{71}\ O_{33}$		2 ,, Leucin	$N_2\ C_{24}\ H_{24}\ O_8$
			4 ,, Ammoniak	$N_4\ H_{12}$
			2 ,, Kohlensäure	$C_2\ O_4$
			1 ,, Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3$
				$N_{10}\ C_{80}\ H_{71}\ O_{33}$.

Leim längere Zeit mit Kalilösung gekocht, verwandelt sich in Leimsüss und Leucin.

Wird Indigblau anhaltend mit einer concentrirten Kalilösung gekocht, so bildet sich Chrysanilsäure. Wird dieselbe in Weingeist gelöst, so geht sie in Berührung mit Luft in Anthranilsäure über, welche sich beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Benzidin (Anilin) zersetzt.

§. 259. *Einwirkung des Kaliums und Natriums auf die organischen Verbindungen.*

Auf organische Verbindungen, welche aus Kohlen- und

Wasserstoff bestehen, wirkt das Kalium nicht ein. Die organischen Hydrate hingegen entwickeln, mit wenigen Ausnahmen, Wasserstoffgas, wenn sie mit Kalium oder Natrium in Berührung gebracht werden. Der Sauerstoff des Hydratwassers bildet mit dem Kalium Kali, welches meistens mit dem organischen Oxyde sich vereinigt. Essigsäurehydrat, Ameisensäurehydrat, Benzoesäurehydrat geben, mit Kalium zusammengebracht, essigsaures, ameisensaures, benzoesaures Kali. Weingeist, Holzgeist, Aldehyd, Aethal, Spirol, Cuminol etc. geben, unter Wasserstoffgasentwicklung, Verbindungen von Aethyloxyd, Methyloxyd, Cethyloxyd, Cuminyloxyd mit Kali.

1 At. Weingeist	Ae O, O H	=	1 At. Aetherkali	Ae O, K O	
+ 1 „ Kalium	K		1 „ Wasserstoff	H	
	Ae O, K O, H			Ae O, K O, H.	
1 At. Cuminol	Cu O, O H	=	1 At. Cuminyloxydkali	Cu O, K O	
+ 1 „ Kalium	K		1 „ Wasserstoff	H	
	Cu O, K, O H			Cu O, K O, H.	

u. s. w.

Nach *Berzelius* ist der Weingeist das Oxyd eines Radicals $C_2 H_3$. Nach dieser Ansicht findet bei der Einwirkung des Kaliums auf denselben eine Umsetzung statt, und das Wasserstoffgas entwickelt sich aus dem Radicale. $2 (C_2 H_3 O) + K = C_4 H_5 O, K O + H$.

Werden die Verbindungen des Aethers, Methyloxyds etc. mit Kali und Wasser in Berührung gebracht, so bilden sich Hydrate der organischen Oxyde und des Kalis.

1 At. Aetherkali	Ae O, K O	=	1 At. Weingeist	Ae O, H O
+ 2 „ Wasser	H O, H O		1 „ Kali	K O, H O.

u. s. w.

Wird Kalium mit organischen Oxyden, wie mit Aethyloxyd, Methyloxyd etc. zusammengebracht, so wird meistens nur eine schwache Einwirkung beobachtet, weil das Kali, welches sich durch Oxydation bildet, in den organischen Oxyden unlöslich ist. Das Kalium umzieht sich mit einer Kruste von Kali, wodurch die weitere Einwirkung verhindert wird. Nach *Kuhlmann* entstehen, wenn Kalium mit Wasser-freiem Aether zusammenkommt, verschiedene Verbindungen von Aether mit Kali; bei längerer Einwirkung des Metalls, wird der Aether völlig verändert, indem sich eine gelbe, undurchsichtige Masse von gallertartiger Consistenz bildet.

§. 260. Ganz auf gleiche Weise, wie das Kalium (oder Natrium) zersetzend auf Weingeist und Holzgeist einwirkt, zersetzt es auch die Verbindungen des Aethyl- und Methyloxyds mit den

organischen Säuren. Es reducirt nämlich die organische Säure, und das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der reducirten Säure, zum Theil mit dem Aethyl- oder Methyloxyd verbunden. Wird Kohlensäureäther mit Kalium behandelt, so entwickelt sich Kohlenoxydgas und es bildet sich Aetherkali.

1 At. Kohlensäureäther	Ae O,	CO_2	=	1 At. Aetherkali	Ae O, K	O
+ 1 „ Kalium		K		1 „ Kohlenoxyd		C O
	Ae O, K,	CO_2			Ae O, K,	CO_2.

Wird Kleeäther mit Kalium zusammengebracht, so bildet sich Kohlensäureäther und eine Verbindung von Kohlensuboxyd mit Kali. Durch die Einwirkung des Kaliums auf den Kohlensäureäther, bildet sich ferner Aetherkali und Kohlenoxyd.

	2 At. Kleeäther	2 (Ae O)	$C_4\ O_6$
	+ 1 „ Kalium	K	
		2 (Ae O) K,	$C_4\ O_6$
geben:			
	2 At. Kohlensäureäther	2 (Ae O)	$C_2\ O_4$
	2 „ Kohlensuboxyd	.	$C_2\ O$
	1 „ Kali	K	O
		2 (Ae O) K,	$C_4\ O_6$.

Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Kali zerfällt beim Auflösen in Wasser in nigrinsaures und ameisensaures Kali.

Kalium oxydirt sich, mit Essigäther in Berührung gebracht, unter starker Wärmeentwicklung. Die Essigsäure wird reducirt, und nach beendigter Einwirkung bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche aus Aether, Kali und wahrscheinlich einer Verbindung von acetyliger Säure mit Kali besteht. Die Masse absorbirt rasch Sauerstoffgas, und es bildet sich essigsaures Kali. Ameisenäther und Benzoeäther bieten ähnliche Erscheinungen dar; Wasserstoffgas wird bei diesen Zersetzungen nicht entwickelt.

Wird Kalium mit Chloräthyl zusammengebracht, so bildet sich sogleich Chlorkalium, ohne Entwicklung eines permanenten Gases. Die Einwirkung hört jedoch sehr bald auf, weil sich das Kalium mit einer Rinde von Chlorkalium überzieht, welches im Chloräthyl unlöslich ist. Ebenso entsteht durch Einwirkung von Kalium auf Chlorelayl reines Chlorkalium.

§. 261. Kalium oxydirt sich sehr rasch im Aceton; dabei entwickelt sich kein permanentes Gas. Das Kali, welches sich bildet, wirkt sogleich zersetzend auf einen Theil des Acetons ein, und es bilden sich daher die gleichen Produkte, wie bei der Einwirkung des Kalis auf dasselbe (§. 258).

Specieller Theil.

Einleitung.

§. 262. Wären die organischen Radicale in ihrem isolirten Zustande bekannt, und könnten ihre Verbindungen direct dargestellt werden, oder wäre es möglich, diese mit Sicherheit in ihre nähern Bestandtheile zu zerlegen, so könnte bei der speciellen Betrachtung der organischen Stoffe die gleiche Methode in Anwendung gebracht werden, welche gewöhnlich in der unorganischen Chemie befolgt wird. Zuerst wären die Radicale, und dann die Verbindungen derselben entweder nach den chemischen Eigenschaften oder nach der Ordnung, zu welcher dieselben gehören, zu beschreiben. Da aber die organischen Radicale aus ihren Elementen nicht direct erhalten werden können, und nur wenige im isolirten Zustande bekannt sind, daher die Existenz der meisten nur aus ihren Verbindungen hervorgeht, da es ferner wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich in vielen Fällen die Atome der zusammengesetzten Radicale zu neuen Radicalen und neuen Verbindungen derselben umsetzen, sehr oft zweifelhaft ist, ob die Substanzen, welche bei der Zerlegung einer organischen Verbindung erhalten werden, die nähern Bestandtheile sind, oder ob sie durch Umsetzung erst gebildet wurden, so ergibt sich, dass diese Methode bei dem gegenwärtigen Stande der organischen Chemie nicht in Anwendung gebracht werden kann.

§. 263. Gerade diejenigen Stoffe, welche am häufigsten in der organischen Natur vorkommen, sind Verbindungen höherer Ordnung, deren nähere Bestandtheile nicht bekannt sind. Je nach den äusseren Einwirkungen, welchen sie unterworfen werden, zerfallen sie in zahlreiche, und, sowohl in rein wissenschaftlicher als praktischer Beziehung, wichtige Verbindungen, von minder complexer Zusammensetzung, denen meistens beständigere Radicale zu Grunde liegen. So liefert der Zucker durch die Gährung den Weingeist, das Holz bei der trockenen Destillation den Holzgeist, durch Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin

entsteht das Bittermandelöl, und durch Zersetzung des Salicins mittelst Chromsäure die spiroylige Säure etc. Die Bildung des Weingeists setzt die Kenntniss des Zuckers voraus, und ebenso muss dem Bittermandelöl das Amygdalin vorangehen. Ich beginne daher die specielle Betrachtung der organischen Körper mit den in der Natur vorkommenden Verbindungen höherer Ordnung, deren nähere Bestandtheile aber nicht bekannt sind, und lasse auf diese die Stoffe folgen, welche theils mit Bestimmtheit, theils mit grosser Wahrscheinlichkeit auf organische Radicale zurückgeführt werden können, mögen dieselben schon in der Natur vorkommen oder durch Zersetzung erst gebildet werden.

§. 264. Die organischen Verbindungen höherer Ordnung kommen entweder in allen Pflanzen und Thieren vor und bilden die Hauptmasse derselben, oder sie sind Bestandtheile nur einzelner Pflanzen und Thiere. Die erstern werden die *allgemeinen organischen Verbindungen*, oder die *nähern Bestandtheile des Pflanzen- und Thierreichs genannt*, während die letztern als *specielle Pflanzen- und Thierstoffe* erscheinen.

Die Eintheilung der organischen Verbindungen in *Pflanzen-* und *Thierstoffe* lässt sich nicht durchführen, weil viele sich in beiden Reichen vorfinden. Auch ist eine Unterscheidung in: *natürliche* und *künstliche* nicht zulässig, weil viele Verbindungen in der Natur vorkommen und auch künstlich durch Zersetzung dargestellt werden können. Ebenso wenig kann die Elementarzusammensetzung als Eintheilungsprincip gewählt werden, weil sich gleichartige Elemente in den Verbindungen vertreten können, ohne dass dadurch die chemischen Eigenschaften derselben eine Aenderung erleiden.

Erste Abtheilung.

Die nähern Bestandtheile der Pflanzen und Thiere.

§. 265. Von den allgemeinen organischen Verbindungen kommen einige nur in den Pflanzen vor, wie Stärkmehl, Gummi, Zucker; andere finden sich nur in den Thieren, wie die Leimgebenden Gewebe, während eine dritte Klasse sowohl in den Pflanzen als Thieren angetroffen werden, wie die Verbindungen des Proteïns. Die Ausmittlung der Bedingungen, unter welchen die Bildung dieser organischen Stoffe in den Pflanzen erfolgt, und der Veränderungen, welche sie in den Pflanzen und Thieren erleiden, ist der Gegenstand des chemischen Theils der Pflanzen- und Thierphysiologie (§. 12 u. 14).

§. 266. In Beziehung ihrer Zusammensetzung zerfallen die nähern Bestandtheile der Pflanzen und Thiere:

1) in solche, welche aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff und Sauerstoff* bestehen, und
2) in solche, welche *ausser den genannten Elementen* noch *Stickstoff* enthalten, oder in:
Stickstoff-freie und *Stickstoff-haltige*.

I.

Stickstoff-freie Verbindungen.

§. 267. Zu den allgemeinen organischen Stoffen, welche keinen Stickstoff enthalten, gehören: *Pflanzenfaser*, *Stärke*, *Inulin*,

Dextrin, *Gummi*, *Pflanzenschleim*, *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Fruchtzucker*, *Trauben-* oder *Stärkezucker* und *Pektin*; auch *Mannit*, obgleich sein Vorkommen nicht so allgemein ist, als das der übrigen Stoffe, kann hieher gerechnet werden. Diese Verbindungen gehören mit Ausnahme des Milchzuckers, ausschliesslich dem Pflanzenreiche an. Sie haben fast alle die gleiche Elementarzusammensetzung, und enthalten den Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie im Wasser. Nur im Pektin ist der Sauerstoff und im Mannit der Wasserstoff überwiegend. Ihr Atomgewicht lässt sich bei den meisten nur mit einiger Wahrscheinlichkeit angeben, und da die nähern Bestandtheile dieser Verbindungen nicht bekannt sind, so kann ihre Zusammensetzung nur durch empirische Formeln ausgedrückt werden. Diese Verbindungen zeichnen sich namentlich dadurch aus, dass sie (zum Theil durch Aufnahme oder Verlust von gleichen Atomen Wasserstoff und Sauerstoff) leicht in einander übergehen; diese Verhältnisse, so wie die Zersetzungen, welche sie erleiden, und einige Verbindungen, welche sie bilden, erklären sich am besten, wenn folgende Elementarzusammensetzung bei ihnen zu Grunde gelegt wird.

Pflanzenfaser	$C_{24}\ H_{21}\ O_{21}$.
Inulin	$C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$.
Stärke	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Dextrin	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Gummi	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Pflanzenschleim	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Milchzucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Rohrzucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Fruchtzucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.
Stärkezucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.
Pektin	$C_{12}\ H_{8}\ O_{10}$.
Mannit	$C_{12}\ H_{14}\ O_{12}$.

§. 268. Wie aus diesen empirischen Formeln hervorgeht, können die meisten Verbindungen als bestehend aus Kohlenstoff + Wasser zusammengesetzt betrachtet werden, wesshalb sie auch von einigen Chemikern Kohlenhydrate genannt werden. Es ist jedoch §. 39 angegeben worden, dass diese Stickstoff-freien Verbindungen des Pflanzenreichs Verbindungen höherer Ordnung sind, und dass bei der Umwandlung der einen Substanz in die andere anzunehmen sei, dass sich der Wasserstoff mit dem basischen und der Sauerstoff mit dem sauren Bestandtheil derselben vereinige.

Pflanzenfaser.

Holzfaser; Pflanzenzellenstoff; Cellulose; Lignin; Fungin; Medullin; Lichenin; Suberin etc.

C_{24} H_{21} O_{21}.

Atomgewicht H = 1 . 333. O = 100 . 4262,5 (?).

100 Theile: C 43,24 H 6,30 O 50,46.

In allen berechneten Resultaten ist C = 6 oder 75 und H = 1 oder 12,5 angenommen.

Gay-Lussac und *Thenard*: Gilberts Annalen 37; 401.

Prout: Pogg. Annal. 12; 267.

Payen: Annal. des scienc. naturelles; serie 2e tom. II; Botanique 1839. 21 und 1840 Aout. 73.

Fromberg: Erd. u. March. Journal 32; 198.

Baumhauer: ibid. 204 und 210.

Blondeau de Carolles: ibid. 427.

Doepping: Annal. der Pharmaz. 45; 297.

Hoffmann: ibid. 48; 354.

Schaffner: ibid. 50; 148.

Rochleder und *Heldt*; ibid. 48; 17.

§. 269. *Vorkommen*. Die Zellen- und Gefässwände der Pflanzen bestehen, wie *Payen* zuerst gezeigt hat, grösstentheils aus einem eigenthümlichen Körper, welcher von allen fremdartigen Theilen vollkommen gereinigt, in allen Pflanzen und Pflanzentheilen von gleicher Zusammensetzung ist, stets dieselben chemischen Eigenschaften besitzt, das Hauptgebilde aller Hölzer ausmacht, und Pflanzenfaser oder Cellulose genannt wird. Sie findet sich rein: in dem Mark der Pflanzen, welches nach *Raspail* (dessen System der organischen Chemie) das durch Vegetation erschöpfte Zellgewebe ist, dem alle ursprünglich in seinen Zellen vorkommende Substanzen entzogen worden sind; in der Baumwolle, der gebleichten Leinwand, im Papier; ferner in den jungen Wurzeln, wie überhaupt in allen jungen Pflanzentheilen und den jungen Geweben, welche sich in den Spongiolen der Würzelchen aller Pflanzen finden; in den jungen Blätter- und Blüthenorganen, wie dieselben in den noch nicht geöffneten Knospen sich vorfinden, so wie in den fleischigen Gebilden gewisser Früchte. Auch bestehen die Champignons grösstentheils aus Cellulose und in den Samenhüllen von Phytelephas macrocarpa und microcarpa finden sich ausser Pflanzenfaser nur wenig andere Stoffe vor.

In dem Holze ist die Pflanzenfaser oder Cellulose, nach den Untersuchungen von *Payen*, mit einem andern Körper der sogenannten *incrustirenden Materie* (matière incrustante) verbunden.

Diese Substanz setzt sich in den verlängerten Zellen in mehr oder weniger dicken und unregelmässigen Schichten ab, und bildet jenen Theil des Holzes, der, reichlicher im Kern als im Spinte, seine Härte und Dichte bedingt. In den dichten, schweren und gefärbten Hölzern ist sie in grösserer Menge abgelagert, und auch inniger mit der Faser verbunden, als in den weichen, weissen und leicht spaltbaren. Wird daher dem Holze diese incrustirende Substanz durch passende Auflösungsmittel entzogen, so bleibt die Pflanzenfaser in reinem Zustande zurück. In mehreren holzigen Stoffen, namentlich in den harten Schalen der Früchte ist nach den Versuchen von *Baumhauer* die Verbindung der Cellulose mit dieser Materie so innig, dass eine vollständige Trennung kaum möglich ist, während in den krautartigen Gewächsen, wie im Flachs dieselbe schon in der Kälte durch verdünnte Alkalien entzogen werden kann.

Ausser dieser incrustirenden Materie sind mit der Pflanzenfaser auch noch andere Substanzen verbunden, in derselben finden sich öfters Fette, Harze, Gummi, Pflanzenschleim, Salze, Zucker etc. Nach *Schleiden* (Wiegmanns Archiv 1838. 59—64) besteht die Holzfaser aus drei verschiedenen Stoffen, nämlich: 1) aus der sogenannten Zellenmembram, welches sich durch kurzes Kochen mit verdünnter Aetzkalilauge nicht zu verändern scheint, 2) aus den primären Ablagerungen auf dasselbe, welches durch Kochen mit Aetzkali unter Entwicklung von Kohlensäure in Stärkmehl (?) übergeführt werden soll, und 3) aus den secundären Ablagerungen, welche sich bei gleicher Behandlung, und wie es scheint ohne Entwicklung von Kohlensäure, in einen Stoff verwandeln, welcher durch Jod braun gefärbt wird. *Schleiden* und *Mohl* fanden ferner, dass die Zellenmembram mancher Pflanzentheile durch Jod blau gefärbt wird, so der Embrio von Tropaeolum majus, hybridum und minus. Nach *Payen* ist die Pflanzenfaser stets mit einer Stickstoff-haltigen flockigen Substanz verbunden, welche durch Jod dunkel gefärbt wird, während die reine Pflanzenfaser von demselben unverändert bleibt. Diese Stickstoff-haltige Substanz findet sich schon in den jüngsten Theilen der Wurzeln, sie ist eine Proteïnverbindung und bedingt wahrscheinlich die Bildung der Pflanzenfaser oder der Zellenwände. Nach *Reade* (London ad Edinburg Phil. Mag. 1837; 418) sollen die Spiralgefässe eine andere Zusammensetzung als das Zellgewebe haben *).

---

*) Je nachdem der Pflanzenfaser die beigemengten Stoffe mehr oder weniger vollständig entzogen werden, müssen die analytischen Resultate in Beziehung

§. 270. *Bildung.* Die Bildung der Zellenwände in den Pflanzen erfolgt wahrscheinlich durch Verdickung von Dextrin oder einer mit demselben isomeren Verbindung. Im Anfange sind die Wände sehr dünn; sie verdicken sich aber, indem aus dem

---

ihrer Elementarzusammensetzung verschieden ausfallen. *Gay-Lussac* und *Thenard* haben die Zusammensetzung verschiedener Holzarten bestimmt, nachdem sie dieselben mit Weingeist, verdünnten Alkalien, Salzsäure und Wasser extrahirt hatten. Sie fanden sie zusammengesetzt aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser, jedoch mit einem geringen Ueberschuss an Wasserstoff. Ihre Resultate sind:

	Eichenholz.	Buchenholz.	Buchenrinde.	Eichenrinde.
Kohlenstoff	52,54	51,45	52,22	51,54.
Wasserstoff	5,69	5,82	47,78	49,66.
Sauerstoff	41,78	42,73		

Diess entspricht der Formel C_{12} H_8 O_8 = C 50,00 H 5,55 O 44,45.

Prout analysirte Weidenholz und Buxbaumholz, welches bei 150°—177° getrocknet wurde; er fand es zusammengesetzt aus:

			Weidenholz.	Buxbaumholz.
12 At	Kohlenstoff	50,00	50,00	49,80.
8 ,,	Wasserstoff	5,55	5,55	5,58.
8 ,,	Sauerstoff	44,45	44,44	44,62.

Die Untersuchungen von *Payen* haben jedoch ausser Zweifel gesetzt, dass das von *Gay-Lussac*, *Thenard* und *Prout* analysirte Holz nicht vollständig von den beigemengten Stoffen befreit war, und aus seinen zahlreichen Analysen setzt er für die reinste Holzfaser oder Cellulose die Formel C_{12} H_{10} O_{10} fest. *Payen* behandelte fein vertheiltes Eichen- und Buchenholz 30 Stunden lang mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure, welche den incrustirenden Stoff vollständig auflöste; der Rückstand wurde zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser vollständig ausgewaschen und bei 160° getrocknet. Er fand es zusammengesetzt aus:

			Eichen- und Buchenholz
12 At.	Kohlenstoff	44,44	43,85.
10 ,,	Wasserstoff	6,17	5,86.
10 ,,	Sauerstoff	49,39	50,28.

Das unveränderte und einmal mit Soda behandelte Holz gab folgende Resultate:

	Eichenholz		Buchenholz	
	natürlich	mit Soda extrahirt	natürlich	mit Soda extrahirt
Kohlenstoff	54,44	49,68	54,35	49,40
Wasserstoff	6,24	6,02	6,25	6,13
Sauerstoff	39,32	44,30	39,50	44,47.

flüssigen Zelleninhalte sich neuer Zellenstoff absetzt, welcher wahrscheinlich bei der Holzbildung theilweise in die incrustirende Materie umgewandelt wird. Die niedern Pflanzen, wie die Pilze, bestehen nur aus einzelnen Zellen, deren jede die Pflanze selbst

Payen hat eine grosse Reihe von Analysen mit den verschiedensten Pflanzengeweben angestellt, und stets gefunden, dass wenn denselben durch Aether, Weingeist, Salzsäure, Chlor, alkalische Stoffe und Wasser sämmtliche lösliche Theile entzogen waren, die Resultate mit einander übereinstimmten; es ergaben sich zwar Differenzen zwischen 43 bis 48 % Kohlenstoff; am wenigsten Kohlenstoff wurde jedoch bei den Substanzen erhalten, welche am leichtesten von der incrustirenden Substanz befreit werden konnten; der grössere Kohlenstoffgehalt rührt daher ohne Zweifel noch von kleinen Quantitäten der letztern her, welche nicht vollständig entzogen war.

Es folgen hier einige der erhaltenen Resultate:

	Ovula von Mandeln	Ovula von Aepfeln	Gewebe der Gurken	Hollundermark	Spongiola der Wurzeln
Kohlenstoff	43,57	44,7	43,80	43,37	43,00
Wasserstoff	6,11	6,0	6,11	6,04	6,18
Sauerstoff	50,32	49,3	50,10	50,59	50,82.

	Spiralgefässe von Musa sapientum	Dieselben mit Kali behandelt	Inneres Gewebe der Blätter von Agave americana	Wolle aus dem Samen der virginischen Pappel
Kohlenstoff	48,43	43,22	44,70	44,11
Wasserstoff	6,91	6,50	6,39	6,52
Sauerstoff	44,66	50,28	48,91	49,37.

	Holz von Coniferen ausgewaschen	Dasselbe nochmals gewaschen	Samenhäute von Phytelephas
Kohlenstoff	50,01	44,77	44,14
Wasserstoff	6,33	5,75	6,30
Sauerstoff	41,57	48,65	49,56.

	Gereinigte Flechten	Conferva rivularis	Agaricus edulus	Boletus igniarius
Kohlenstoff	44,70	44,57	44,52	43,40
Wasserstoff	6,21	5,75	6,67	6,11
Sauerstoff	49,09	49,68	48,81	50,49.

Fromberg, welcher die Versuche wiederholte, hat dieselben Resultate erhalten; er hat jedoch gezeigt, dass die Formel für die vollständige reine Faser $C_{24}\ H_{21}\ O_{21}$ ist; *Fromberg* analysirte die Pflanzenzellen des isländischen Mooses, ferner Agaricus albus, Rüben, weisser Kohl, Endivien, und erhielt folgende Resultate:

Isländisches Moos (Cetraria islandica) mit einer schwachen Natronlauge (1 Theil kaustisches Natron und 10 Theile Wasser) mehrere Tage ausgezogen,

repräsentirt; durch Verbindung dieser einzelnen Zellen entsteht das Zellgewebe der höhern Pflanzen. Die Zellen sind die wichtigsten Organe der Pflanzen; in denselben findet unter Mitwirkung des Lichts die Bildung der organischen Verbindungen statt, welche

---

dann mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen gab zuerst 46,68 % und nach nochmaliger Behandlung mit Natronlauge 45,45 % Kohle.

Agaricus albus so lange mit Wasser ausgekocht, bis Jod nicht mehr reagirte, dann mit heisser Natronlauge, und zuletzt mit Wasser und Weingeist ausgelaugt, gab 45,57 und 45,28 %, und nach abermaliger Behandlung mit verdünnter Natronlauge 43,77 und 43,95 % Kohle.

Gewöhnliche Rüben auf gleiche Weise behandelt, lieferten zuerst 46,26 % und nach wiederholter Behandlung mit Natronlauge, Chlorwasserstoffsäure und Aether 45,95 und 44,29 % Kohle.

Weisser Kohl gab zuerst 46,87 und 46,73 % und später 45,43 % und gewöhnlicher Salat 48,60, und nach der zweiten Behandlung 44,73 % Kohle.

Resultate nach der ersten Extraction.

	Isländisch Moos	Agaricus albus		Weisse Rüben	Gewöhnlicher Salat	Weisser Kohl	
Kohlenstoff	46,68	45,57	45,28	46,26	48,60	46,87	46,73
Wasserstoff	6,18	6,29	6,27	6,29	6,44	6,02	6,13
Sauerstoff	47,14	48,14	48,45	47,45	44,96	47,11	47,14.

Resultate nach wiederholter Extraction:

	Isländisch Moos	Agaricus albus		Weisse Rüben	Gewöhnlicher Salat	Weisser Kohl
Kohlenstoff	45,85	43,77	43,95	43,95	44,73	43,32
Wasserstoff	6,22	5,90	6,21	6,13	6,09	6,26
Sauerstoff	47,93	50,33	49,84	49,93	49,18	50,51.

Baumhauer behandelte die Perispermia der Samen von *Phytelephas macr.* und *micr.* zuerst mit Aether, Weingeist und Wasser, und erhielt die Resultate 1, hierauf mit concentrirter Essigsäure, Wasser und Weingeist (Resultat 2); darauf mit Ammoniak (Resultat 3). Das feine Pulver von Phytelephas mehrere Tage lang mit kalter Kalilauge behandelt, lieferte die Resultate 4.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	44,39	43,57	43,65	43,63
Wasserstoff	6,22	6,27	6,31	6,30
Sauerstoff	49,39	50,16	50,04	50,17.

Doepping analysirte den nach Behandlung des *Korkes* (Rinde der Korkeiche) mit Salpetersäure zurückbleibenden Körper, welchen er Korkcellulose nennt, und fand ihn zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	44,80	45,01	=	12 At.
Wasserstoff	6,05	6,06	=	10 „
Sauerstoff	49,15	48,93	=	10 „

Die Cellulose der Rinde scheint jedoch in verschiedenen Pflanzen eine verschiedene Zusammensetzung zu haben. So besteht die durch alle Auflösungs-

fortwährende Veränderungen erleiden, deren Ermittlung der vorzüglichste Gegenstand der Pflanzenphysiologie ist. Die Form der Zellen ist sehr verschieden, und ebenso ihre chemischen Funktionen.

---

mittel erschöpfte Rinde von *Pinus sylvestris* nach *Stähelin* und *Hofstetter* (Annal. der Pharmaz. 51; 72) aus:

Kohlenstoff	52,08	52,20
Wasserstoff	5,52	5,61
Sauerstoff	42,40	42,19

was mit der Formel $C_{34}\ H_{21}\ O_{21}$ übereinstimmt.

Die Zellenmembram des *Hefenpilzes*, welche nach *Mulder* der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ entspricht, fand *Schlossberger* (Annal. der Pharmaz. 51; 207) aus C 45,09 H 6,60 O 48,31 zusammengesetzt.

Rochleder und *Heldt* haben die gänzlich erschöpfte Cellulose von: *Evernia prunastri* (1), *Lichen rangiferinus* (2), *Usnea barbata* (3), *Ramalina calicaris* (4), *Lichen parietinus* (5) analysirt, und folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	46,01	46,28	46,47	45,76	45,88
Wasserstoff	6,63	6,75	6,67	6,78	6,55
Sauerstoff	47,36	46,97	46,86	47,46	47,57.

Sie berechnen aus diesen Resultaten die Formel: $C_{36}\ H_{31}\ O_{28}$ (Annal. der Pharmaz. 48; 17).

Hoffmann fand *Leinwand*, welche so lange mit concentrirter Salzsäure ausgekocht wurde, bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen war, zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	44,56	43,86
Wasserstoff	6,62	6,50
Sauerstoff	48,81	49,54.

und zwei Papiersorten, welche *Fromberg* analysirte, kommen ebenfalls in der Zusammensetzung mit der Cellulose überein.

Ganz abweichend von den mitgetheilten Resultaten sind diejenigen, welche *Blondeau de Carolles* erhielt. Er kochte sehr weisse Baumwolle eine halbe Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure. Die erhaltene breiartige Masse wurde sodann ausgepresst, und mit concentrirter Kalilauge, und dann mit Wasser, Weingeist und Aether vollständig extrahirt. Der bei 140° getrocknete Rückstand bestand aus:

			gefunden	
12 At.	Kohlenstoff	40,00	40,59	40,00
12 ,,	Wasserstoff	6,66	6,66	6,66
12 ,,	Sauerstoff	53,34	52,75	53,94.

Nach diesen Resultaten wäre die Cellulose isomer mit dem Traubenzucker. *Blondeau* gibt jedoch die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{18}$ (s. Holzschwefelsäure).

§. 271. *Darstellung.* Die Darstellung der reinen Pflanzenfaser ergibt sich aus dem in der Note Mitgetheilten. Sie wird am einfachsten erhalten, indem alte Leinwand, Baumwolle, gebleichtes Papier, das Mark von Hollunder mit verdünntem Kali,

---

Incrustirende Materie von Payen. Die Substanz, welche sich bei der Holzbildung mit Cellulose vereinigt, oder sich auf dasselbe absetzt, soll nach Payen der Formel: $C_{35}\,H_{24}\,O_{10}$ entsprechen. Er erhielt dieselbe, indem er den alkalischen Auszug des Holzes durch eine Säure präcipirte. Da aber nach den Untersuchungen von *Fromberg* die Cellulose selbst in Alkalien etwas löslich ist, so versteht es sich von selbst, dass durch dieselben die incrustirenden Materie nicht rein ausgezogen werden kann, und um so weniger, da stark verdünnte Alkalien dieselbe in Ulminsäure verwandeln. Aus den Untersuchungen von *Baumhauer* hat sich ergeben, dass in den harten Bekleidungen der Früchte von *Cocos nucifera*, *Cocos lapidea*, *Junglans regia* und besonders von *Amydalus persica* die incrustirende Materie so innig mit der Cellulose verbunden ist, dass selbst Kali sie nur äusserst schwierig aufzulösen vermag. Diese harten Schaalen wurden sorgfältig mit Aether, Weingeist und kochendem Wasser extrahirt. Der Rückstand konnte nur als Cellulose + incrustirender Materie angesehen werden. Die Resultate: 1) beziehen sich auf die Schaalen von Cocos nucifera, die von 2) auf Cocos lapidea; 3) auf die mit starker Kalilauge ausgezogenen Schaalen von Amygdalus persica und die von 4) auf die von Juglans regia.

	1.	2.	3.		4.	
Kohlenstoff	52,99	52,27	52,20	52,05	52,17	52,15
Wasserstoff	5,88	5,87	5,83	5,92	5,97	5,99
Sauerstoff	41,13	41,86	41,97	42,03	41,86	41,88.

Diese analytischen Resultate stimmen am besten mit der Formel $C_{64}\,H_{44}\,O_{39}$ überein. Wird von derselben die Formel der Cellulose abgezogen, so bleibt als Rückstand $C_{40}\,H_{23}\,O_{18}$ = C 59,36 H 5,66 O 34,98, welches nach *Baumhauer* die Zusammensetzung der incrustirenden Materie ist. In einigen hautartigen Pflanzentheilen, welche *Baumhauer* untersuchte, wie in der *Goldregenhaut* (Citisus Laburnum); *Ulmenhaut* (Ulmus campestris) und der *Tulpenhaut* (Liriodendron tulipifera) ist die Cellulose mit weniger incrustirender Materie verbunden. Die mit Wasser, Aether und Weingeist ausgezogenen Häute gaben nach dem Trocknen bei 140° folgende Resultate:

	Goldregenhaut.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
Kohlenstoff	49,11	49,53	47,76
Wasserstoff	5,97	5,98	5,89
Sauerstoff	44,92	44,49	46,35.

und nach Behandlung mit Chlorgas und starker Lauge:

Kohlenstoff	44,65	43,81	44,12
Wasserstoff	6,09	6,03	6,11
Sauerstoff	49,26	50,16	49,77.

Essigsäure und Wasser ausgewaschen werden. Die übrigen Pflanzentheile müssen mit Weingeist, Aether, alkalischer Lauge, Salzsäure und Wasser wiederholt so lange behandelt werden, bis ihnen die Harze, Fette, Salze, Gummi, Zucker, die incrustirende und Stickstoff-haltige Materie, überhaupt alle fremdartigen Theile entzogen sind, was allein nur durch die Elementaranalyse erkannt werden kann.

§. 272. *Eigenschaften.* Die von allen Beimengungen gereinigte Pflanzenfaser besitzt, je nach den Stoffen, aus denen sie abgeschieden wurde, verschiedene äussere Verhältnisse. Im Allgemeinen ist sie weiss, schwammartig, oft durchsscheinend und unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,525 (nach der Formel C_{24} H_{21} O_{21} berechnet sich das spezifische Gewicht Atomvolumen von C = 88 und H = 22 zu 1,61 und nach der Formel C_{12} H_{10} O_{10} zu 1,58). Der Cohäsionszustand der in der Natur vorkommenden beinahe reinen Pflanzenfaser ist sehr verschieden. In den Keimhüllen der Früchte von Phytelephas ist er sehr gross, und dieselben sind, ähnlich dem Elfenbein, politurfähig. In der Baumwolle, wie überhaupt in der Samenwolle, und in mehreren kryptogamischen Geweben, findet nur ein schwacher Zusammenhang statt. Die Härte der Hölzer ist hauptsächlich abhängig von der incrustirenden Materie von *Payen* (s. unter Holz).

§. 273. *Umwandlungen.* Werden von der Zusammensetzung der reinen Pflanzenfaser die Bestandtheile von 1 At. Wasser abgezogen, so bleibt C_{24} H_{20} O_{20} = C_{12} H_{10} O_{10}. Diess ist die Zusammensetzung von Dextrin, Amylum, Gummi, Rohrzucker etc. Dass eine Umwandlung in Dextrin und Zucker möglich ist, hat *Braconnot* schon seit längerer Zeit nachgewiesen. Sie erfolgt durch concentrirte Schwefelsäure und wahrscheinlich auch durch polare Einwirkung der Diastase. Auch eine Umwandlung in Stärkmehl scheint unter gewissen Bedingungen zu erfolgen; namentlich fand *Hartig*, dass im Winter in manchen Holzarten Amylum vorkomme, und bereits oben ist bemerkt worden, dass manche Pflanzentheile durch Jod blau gefärbt werden, und manche Pflanzen, welche grösstentheils aus Cellulose bestehen, wie die Flechten, enthalten eine grosse Menge Stärkmehl. Es versteht sich von selbst, dass unter Aufnahme von Wasser aus Dextrin, Stärke etc. auch die Bildung der Holzfaser möglich ist. *Mulder* (physiologische Chemie 215) und *Payen* nehmen an, dass während der Vegetation die Cellulose in Dextrin übergehe, und aus diesem die übrigen isomeren Verbindungen gebildet werden.

Daraus erklärt sich nach *Mulder* die ernährende Eigenschaft junger Pflanzen und solcher, bei denen durch krankhafte Zustände die Holzbildung verhindert wird, wie bei den Gartengewächsen, Salat etc., und es gehört daher die Cellulose solcher Pflanzen, welche leicht in Dextrin übergehen, gleich dem Amylum, zu den für die Unterhaltung der thierischen Lebensfunktionen höchst wichtigen Stoffen.

Wird Leinwand oder Papier in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die einige Zeit gestandene syrupsdicke Masse mit Wasser verdünnt, so geht sie nach einiger Zeit in Dextrin und beim Erwärmen in Traubenzucker über, nebenbei bildet sich noch Holzschwefelsäure. (Wird Holz mit Schwefelsäure behandelt, so verwandelt sich nur die Cellulose in Dextrin und Zucker; die incrustirende Substanz bildet nach *Mulder* weder Dextrin noch Zucker.)

Nach *Schleiden* (Pogg. Annal. 43; 391) soll die Holzfaser durch Behandlung mit Aetzlauge zum Theil in Stärkmehl übergehen. Nach demselben ist das Material, aus welchem die Wandungen neu entstandener Zellen bestehen, weich, gallertartig; sie zeigen jedoch ebenso wenig, wie das harte Holz, die Reaction des Stärkmehls auf Jod. Werden aber dünne Holztheile jeder Pflanze mit dem 2—8fachen Gewichte Kalihydrat, zu welchem gleiche Theile Wasser gesetzt wurden, heftig gekocht, und wird die Masse bei schwächerem Feuer so lange verdunstet, bis sich die erhebenden Blasen mit einer Salzkruste bedecken, so findet sich in der Masse eine gewisse Menge Stärkmehl. Wird sie nämlich in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelsäure schwach übersättigt, und dann Jod zugesetzt, so erscheint die ganze Masse des unzerstörten Holzes blau, bis ins tiefste Schwarzblau gefärbt. Unter den Holzarten gelingt der Versuch am leichtesten mit den Raspelspähnen von Kiehnspleit (Pinus sylvestris). Wird in Allem das richtige Verhältniss getroffen, so besteht die Masse aus höchst zarten, vereinzelten Fäserchen, nämlich aus den getrennten Pflanzenzellen. Nach *Baumhauer* lösen sich die Früchte von Phytelephas nach längerer Behandlung mit kalter und starker Kalilauge in derselben auf. Aus der klaren alkalischen Lösung wird durch Sättigung mit Essigsäure und Fällen mit essigsaurem Bleioxyd eine Substanz niedergeschlagen, welcher die Zusammensetzung der Cellulose besitzt, aber wahrscheinlich eine Art Stärkmehl ist.

Nach *Liebig* (Annal. der Pharmaz. 42; 308) geht die Holzfaser bei der Behandlung mit Kali nicht in Stärke über. Die blaue Färbung, welche auch eintritt, wenn zu der gelatinösen

Substanz, welche sich durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Leinwand und Baumwolle bildet, Jod gesetzt wird, rührt nach *Liebig* von einem unlöslichen Körper her, welcher beim Vermischen mit Wasser zu Boden fällt, und die Fähigkeit besitzt, wie die Stärke, sich mit Jod blau zu färben. (Die blaue Jodstärke ist nämlich nach *Liebig* keine chemische Verbindung, sondern durch höchst fein vertheiltes Jod äusserlich blau gefärbte Stärke, und ebenso, wie das Jod die Stärke färbe, färbe es eine Menge andere Stoffe, welche im Wasser unlöslich sind, blau.)

§. 274. *Zersetzungen.* 1) Die Holzfaser ist in vollkommen luftfreiem Wasser, so wie in luftleeren Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In den Braunkohlen finden sich Holzstämme vor, begabt mit allen Eigenschaften eines gesunden, frisch gefällten Holzes. Die Holzsärge der ägyptischen Mumien bestehen heute noch aus unverändertem Holze. Holzstämme, welche lange Zeit in tiefem Wasser gelegen, haben gar keine Veränderung erlitten. Wirken aber Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur auf das Holz ein, und ist zugleich dem Lichte der Zutritt gestattet, so treten die in §. 213 angegebenen Zersetzungen ein. Je mehr Luft mit dem feuchten, bereits in Zersetzung begriffenen Holze in Berührung kommt, desto schneller gehen dieselben von statten. Schreitet die Zersetzung nur langsam voran, d. h. gelangt der Sauerstoff nur sparsam zum sich zersetzenden Holze, so tritt oft ein Stadium ein, in welchem die zersetzte Holzfaser die Fähigkeit besitzt, zu phosphoresciren; diese weisse, morsche Substanz wird Scheinholz genannt. Nach *Saussure* wird aller Sauerstoff, welcher absorbirt wird, in Kohlensäure verwandelt. Schwach befeuchtete Holzspähne geben auch bei abgehaltener Luft Kohlensäure.

2) Wird das Holz auf 120—150^0 erhitzt, so erleidet es keine Veränderung; enthält es Wasser beigemengt, so entweicht dieses vollständig. Wird es aber stärker erhitzt, so färbt es sich braun, es nimmt einen brenzlichen Geruch an, und es treten die Zersetzungserscheinungen ein, welche §. 163 und 172 beschrieben worden sind.

3) Wird Leinwand oder Papier einige Minuten in Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht gebracht, und dann in reinem Wasser ausgewaschen, so verwandelt es sich zum Theil in Xyloïdin (s. Stärke), wodurch die Leinwand oder das Papier undurchdringlich für Feuchtigkeit wird *(Pelouze)*. Nach längerer Einwirkung zerstört die Salpetersäure die Holzfaser vollständig, es entsteht eine pulverige Masse, die sich später grösstentheils

in Korksäure und Kleesäure verwandelt. Zugleich soll Stärkmehl, Gummi und Aepfelsäure gebildet werden.

4) Durch Einwirkung des Chlors unter Mitwirkung der Wärme wird die Pflanzenfaser vollständig zerstört; ebenso wirken concentrirte Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen, indem sie dieselbe vollständig oxydiren. Nach *Ley-Kauf* (Erdmanns Journal 21; 316) enthält die mit Chlor gebleichte Baumwolle stets Chlor innig gebunden, welches weder durch Wasser, noch verdünnte Alkalien entfernt werden kann. Wird die gebleichte Leinwand durch Kali zerstört, dann die alkalische Lauge mit Salpetersäure übersättigt, so erzeugt salpetersaures Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber.

Eine wässerige Jodlösung scheint auf cohärente Pflanzenfaser nicht einzuwirken. Trockenes Jod hingegen zerstört bei 150° die feuchte Cellulose unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung von Kohle vollständig.

5) Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Pflanzenfaser nicht ein. Verdunstet sie aber auf derselben, so wird sie so mürbe, dass sie zwischen den Fingern zu Pulver gerieben werden kann. Holz wird von der concentrirten Salzsäure und dem salzsauren Gase geschwärzt. Wird Holz mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so entstehen dunkel gefärbte Verbindungen, welche sich in der Schwefelsäure lösen; beim Kochen entweicht Kohlensäure, schweflige Säure etc. (§. 238).

6) Wird nach *Gay-Lussac* (Pogg. Annal. 17; 172) 1 Theil Holzfaser mit dem 5fachen Gewichte Kalihydrat zusammengeschmolzen, und die Masse bis zum Rothglühen erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und ohne Schwärzung der Masse eine nicht unbedeutende Menge kleesaures Kali. Nach *Peligot* (Compt. rendus 9; 135) bildet sich bei der Zersetzung der Holzfaser durch Kali in hoher Temperatur zuerst Ameisensäure in reichlicher Menge, und dann Ulminsäure. Wird Holz bei gewöhnlicher Temperatur mit stark verdünnten Alkalien zusammengebracht, so bildet sich ebenfalls Ulminsäure. Nach *Mulder* (physiologische Chemie 210) entsteht dieselbe nicht aus der Cellulose, sondern durch Zersetzung der incrustirenden Materie.

	1 At. incrustirende Substanz	$C_{40}\ H_{23}\ O_{18}$
+	3 ,, Sauerstoff	O_3
		$C_{40}\ H_{23}\ O_{21}$.
geben:		
	1 At. Ulminsäure	$C_{40}\ H_{14}\ O_{12}$
	9 ,, Wasser	$H_9\ O_9$
		$C_{40}\ H_{23}\ O_{21}$.

§. 275. *Verbindungen.* Die Holzfaser besitzt die Fähigkeit, einige Salze mit schwacher Basis, wie die der Alaunerde, des Eisenoxyds, ferner Sublimat etc., wenn sie in Wasser aufgelöst sind, in saure und basische Verbindungen zu zerlegen. Die basischen unlöslichen Verbindungen vereinigen sich mittelst Adhäsion (?) mit der Faser, während die sauren in der Auflösung bleiben. Ebenso besitzt sie die Fähigkeit, andere aufgelöste, sowohl organische als unorganische Stoffe, dem Auflösungsmittel zu entziehen, und sich innig, jedoch nur mechanisch mit denselben zu verbinden. Die Holzfaser verschiedener Pflanzen verhält sich jedoch in dieser Beziehung, je nach der Cohärenz, mit welcher die einzelnen Fasern mit einander verbunden sind, verschieden. So entzieht die Baumwollenfaser manche aufgelöste Substanzen dem Auflösungsmittel, welche die Faser von Hanf und Flachs nicht aufzunehmen vermag. Sind die Stoffe, welche mit der Faser verbunden sind, gefärbter Natur, so ertheilen sie die Farbe auch der Faser. Vermag dieselbe den aufgelösten Farbstoff aus der Lösung nicht zu entziehen, so erhält sie oft diese Eigenschaft, wenn sie zuvor mit einer Salzlösung in Berührung gebracht wird, durch Zersetzung auf die oben angegebene Weise. Es ist aber dann das basische, mit der Faser verbundene unlösliche Salz, welche die Entziehung des Farbstoffes, und dadurch die Färbung derselben bedingt (Beizen s. Farbstoffe).

Holzschwefelsäuren.

a $C_{18}\,H_{20}\,O_{20},\ 2\,S\,O_3 = (C_{18}\,H_{20}\,O_{20},\ S\,O_3) + S\,O_3,\ H\,O.$

Atomgewicht: H = 1 . 368 . O = 100 . 4600.

b $C_{10}\,H_{12}\,O_{12},\ 2\,S\,O_3 = (C_{10}\,H_{12}\,O_{12},\ S\,O_3) + S\,O_3,\ H\,O.$

Atomgewicht: H_2 = 1 . 248 . O = 100 . 4100.

c $C_4\,H_6\,O_6,\ 2\,S\,O_3 = (C_4\,H_6\,O,\ S\,O_3) + S\,O_3,\ H\,O.$

Atomgewicht: H_2 = 1 . 158 . O = 100 . 1975.

Braconnot Annal. de chimie 12; 185.

Blondeau de Carolles. Erd. und March. Journal 32; 427.

Die Holzschwefelsäure ist eine von *Braconnot* entdeckte und von *Blondeau de Carolles* näher untersuchte gepaarte Säure.

§. 276. Die Holzschwefelsäure bildet sich bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die reine Pflanzenfaser neben Dextrin. Nach *Blondeau* ist die Formel der letztern $C_{18}\,H_{18}\,O_{18}$. 1 At. Holzfaser, 2 At. Wasser und 2 At. Schwefelsäure würden demnach 1 At. Holzschwefelsäure bilden. Jedoch werden je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Säuren erhalten.

Während nämlich die Säure, welche bei der ersten Einwirkung gebildet wird, der Formel a. entspricht, entsprechen die Säuren, welche nach 12 und 24 Stunden entstehen, den Formeln $C_{10}\ H_{12}\ O_{12}$, 2 S O_3 und $C_4\ H_6\ O_6$, 2 S O_3, und wahrscheinlich können je nach der Zeit, während welcher beide Körper auf einander einwirken, auch noch andere Verbindungen erhalten werden. Es findet demnach eine Spaltung der Faser = $C_{18}\ H_{18}\ O_{18}$ in $C_{10}\ H_{10}\ O_{10}$ und $C_4\ H_4\ O_4$ statt, welche Verbindungen noch 2 At. Wasser aufnehmen, und mit 2 At. Schwefelsäure die gepaarte Säure darstellen; sie sättigen alle nur 1 At. Basis und gehören daher zur zweiten Klasse der gepaarten Schwefelsäuren (§. 237).

§. 277. *Darstellung.* Die Säure a. wird erhalten, wenn reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure in einer Reibschaale zerrieben, und so bald die Masse flüssig geworden ist, schnell mit einer grossen Menge Wasser vermischt wird. Die erhaltene Lösung wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und aus der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher sich holzschwefelsaures Bleioxyd aufgelöst befindet, durch Schwefelwasserstoff das Bleioxyd gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und aus der Lösung die Holzschwefelsäure durch ein Gemenge von Weingeist und Aether gefällt. Die Säure b. bildet sich nach 12stündiger und die Säure c. nach 24stündiger Einwirkung der Schwefelsäure.

§. 278. *Eigenschaften.* Die a Holzschwefelsäure bildet eine syrupdicke Masse, aus der sich jedoch nach einiger Zeit kleine weisse Punkte ausscheiden. An der Luft zerfliesst sie, und ist überhaupt in Wasser leicht löslich. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack, ähnlich dem der unreifen Früchte, und stumpft die Zähne stark ab.

Zersetzungen. Wird die wässerige Lösung der a Holzschwefelsäure erwärmt, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Dextrin. Die gleiche Zersetzung erleidet sie auch, wenn die wässerige Lösung mit salpetersaurem Baryt oder basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Es fällt schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd zu Boden, während sich in der Lösung Dextrin befindet.

§. 279. *Holzschwefelsaure Salze.* Die holzschwefelsauren Salze sind sehr unbeständig. So zerfällt z. B. der holzschwefelsaure Baryt schon an der Luft in kohlensauren Baryt und Holzschwefelsäure.

a *Holzschwefelsaurer Baryt.* Die wässerige Lösung der Holz-

schwefelsäure wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und im luftleeren Raume die Lösung verdunstet. Das Salz trocknet zu einer weissen zerreiblichen Masse ein, welche sich sehr leicht in Wasser löst. Wird das Salz in einer Platinschaale über der Spirituslampe erhitzt, so zersetzt es sich sehr leicht, und entwickelt einen scharfen, Thränen erregenden, aus Kohlenoxyd und Essigschwefelsäure bestehenden Dampf, welcher sehr entzündlich ist. In hoher Temperatur wird der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt. Er besteht aus:

					gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	108	24,30	24,40
29	„	Wasserstoff	20	4,50	4,30
20	„	Sauerstoff	160	36,00	34,40
2	„	Schwefelsäure	80	18,01	18,00
1	„	Baryt	76,6	17,20	16,86
			444,6	100,00	100,00.

$BaO\ (C_{18}\ H_{20}\ O_{20},\ S\ O_3),\ S\ O_3$.

a *Holzschwefelsaurer Kalk.* Wird wie das Barytsalz erhalten, mit dem er auch in den Eigenschaften übereinkommt. Er besteht aus:

					gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	108	27,70	27,45
20	„	Wasserstoff	20	5,04	5,12
20	„	Sauerstoff	160	40,52	40,96
2	„	Schwefelsäure	80	20,20	19,70
1	„	Kalk	28	7,18	7,00
			396	100,00	100,00.

$CaO\ (C_{18}\ H_{20}\ O_{20},\ S\ O_3),\ S\ O_3$.

b *Holzschwefelsaurer Kalk.* Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzfaser erhaltene breiartige Masse wird nach 12 Stunden mit Wasser verdünnt, und mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Die gelb gefärbte Auflösung wird verdunstet und im luftleeren Raum ausgetrocknet. Er erscheint als eine hellgelbe Masse und besteht aus:

					gefunden.
10	At.	Kohlenstoff	60	21,65	21,60
12	„	Wasserstoff	12	4,45	4,56
12	„	Sauerstoff	96	35,60	34,88
2	„	Schwefelsäure	80	29,60	28,90
1	„	Kalk	28	10,54	10,36
			276	100,00	100,00.

$CaO\ (C_{10}\ H_{12}\ O_{12},\ S\ O_3),\ S\ O_3$.

c *Holzschwefelsaurer Kalk.* Nachdem die Schwefelsäure 24 Stunden lang auf die Holzfaser eingewirkt hat, wird die Masse mit Wasser verdünnt und die dunkelschwarze Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte Lösung des holzschwefelsauren Kalks wird verdunstet, und der Rückstand im luftleeren Raum getrocknet. Gleicht ganz dem vorigen Salze. Es besteht aus:

				gefunden.
4 At.	Kohlenstoff	24	12,85	13,75
6 „	Wasserstoff	6	3,21	2,81
6 „	Sauerstoff	48	25,68	22,48
2 „	Schwefelsäure	80	42,95	45,62
1 „	Kalk	28	15,25	15,50
		186	100,00	100,00.

$Ca\,O\,(C_4\,H_6\,O_6,\,S\,O_3),\,S\,O_3.$

a *Holzschwefelsaures Bleioxyd* wird wie das Barytsalz erhalten. Es krystallisirt federartig, trocknet aber unter der Luftpumpe zu einer weissen zerreiblichen Masse ein. Bei dem Erhitzen in einer Retorte bildet sich Kohlenoxyd, aber keine Kohlensäure oder schweflige Säure. Es besteht aus:

				gefunden.
18 At.	Kohlenstoff	108	22,51	22,10
20 „	Wasserstoff	20	4,16	4,02
20 „	Sauerstoff	160	33,28	32,16
2 „	Schwefelsäure	80	17,00	18,65
1 „	Bleioxyd	112	23,05	23,09
		480	100,00	100,00.

$Pb\,O\,(C_{18}\,H_{20}\,O_{20},\,S\,O_3),\,S\,O_3.$

Das holzschwefelsaure Bleioxyd ist beständiger, als das Kalk- und Barytsalz, und zerfällt erst nach längerer Zeit an der Luft in kohlensaures Bleioxyd und in Holzschwefelsäure.

Wird in eine Auflösung von holzschwefelsaurem Bleioxyd Chlor geleitet, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, aber kein schwefelsaurer Baryt. Dagegen wird eine neue Verbindung erhalten, welche Gummi-artig, durchsichtig ist, einen Kochsalzartigen Geschmack besitzt, und sich in der Wärme unter Entwicklung von Chlor zersetzt.

Unter *Medullin* wird das Mark der Pflanzen und unter *Fungin* das Skelet der vegetabilischen Schwämme verstanden. Der Staub, welcher die Staubbeutel, wenn sie auseinanderplatzen, auf die Narbe der jungen Frucht streuen, und Pollen genannt wird, hinterlässt nach dem Auslaugen mit Wasser, Weingeist und verdünnten Alkalien das *Pollenin*.

Dasselbe ist von *Buchholz* und *John* untersucht worden. Es ist in Wasser, Weingeist, wässerigen Säuren und Alkalien unlöslich, lässt sich leicht entzünden, und besitzt die Fähigkeit im feuchten Zustand, der Luft ausgesetzt, zu faulen und den Geruch nach altem Käse anzunehmen. Diese Substanz kann daher nicht zu der Pflanzenfaser gerechnet werden, sondern gehört zu den indifferenten Stickstoff-haltigen Verbindungen.

Die Rinden enthalten ausser der Pflanzenfaser, deren Zusammensetzung jedoch in den verschiedenen Rinden nicht miteinander übereinstimmt (s. Note), noch viele Pflanzenstoffe, welche später bei den speziellen Verbindungen beschrieben sind.

§. 280. *Anwendung der Pflanzenfaser und des Holzes.*

Die Anwendung der Pflanzenfaser des Hanfs, Flachses, der Baumwolle etc. zu Geweben und Papier ist allgemein bekannt. Durch die verschiedenen Operationen, welchen die Faser beim Spinnen und Weben unterworfen wird, verbindet sich dieselbe mit verschiedenen Stoffen, welche besonders denjenigen, die gefärbt werden sollen, auf das Vollständigste entzogen werden müssen. Auch ist sie im natürlichen Zustande mit zum Theil gefärbten Substanzen vereinigt. Die Reinigung geschieht durch das Bleichen. Man unterscheidet *natürliche* oder *Rasenbleiche*, und *künstliche* oder *Chlorbleiche*. Bei der *Rasenbleiche* wird durch den Einfluss der Luft, der sowohl in Wasser als in wässerigem Alkali unlösliche Farbstoffe oxydirt, er erlangt dadurch schwach saure Eigenschaften und die Fähigkeit, sich in einer alkalischen Flüssigkeit aufzulösen. Diese Neigung des Farbstoffes, sich zu oxydiren, wird durch die Anwesenheit von Alkali (welches zugleich auch die Fette und die incrustirende Substanz auflöst) vergrössert, wesshalb die in der alkalischen Lauge eingetauchten Zeuge, ohne vorhergegangenes Auswaschen, dem Lichte und der Luft auf einer Wiese ausgesetzt werden müssen. Nach mehreren Tagen wird der Zeug in reinem Wasser ausgewaschen, und dadurch der oxydirte Farbstoff, welcher sich mit dem Alkali verbunden, aufgelöst. Diese Operationen (nämlich das Eintauchen in alkalische Lauge, Aussetzen an Luft und Licht und Auswaschen) werden so oft wiederholt, bis die Faser vollkommen weiss geworden ist. Zuletzt wird um die Erdsalze, welche sich auf die Zeuge abgesetzt haben, aufzulösen, zum Auswaschen Wasser angewandt, welches mit ein wenig Schwefelsäure (auf 1000 Theile Wasser 1 Theil Säure — Sauerwasser) vermischt wurde. Das Bleichen mittelst *Chlor*, wozu gewöhnlich eine Lösung von Chlorkalk angewandt wird, beruht ebenfalls auf einer Oxydation der gefärbten Stoffe, welche aber viel schneller erfolgt, als bei der Rasenbleiche. Da sowohl Chlor als Chlorkalk und Chlornatron etc. unter Mitwirkung der Wärme die Pflanzenfaser vollständig zerstören, und dieselbe im eigentlichen Sinne verbrennen, so versteht es sich von selbst, dass bei der Chlorbleiche jede Erwärmung auf das Sorgfältigste vermieden werden muss, und dass überhaupt, um die Wirkung zu schwächen, das Chlor und seine bleichenden Verbindungen nur in einem sehr verdünnten Zustande angewandt werden dürfen. Die

Zeuge, welche einige Zeit in der bleichenden Flüssigkeit gewesen, müssen sodann in einer verdünnten alkalischen Lauge und in reinem Wasser auf das Vollständigste ausgewaschen werden. Die mit Chlor gebleichten Stoffe besitzen noch sehr lange nach der Bleichung einen eigenthümlichen Geruch, und wahrscheinlich enthalten sie farblose Chlorverbindungen; man vergl. S. 272, 4.

Papier. Bei den Geweben muss die faserige Beschaffenheit, welche die natürliche Pflanzenfaser besitzt, so viel als möglich beibehalten werden, indem auf derselben die Festigkeit der Garne und Gewebe beruht. Bei der Papierfabrikation hingegen ist dieselbe so weit zu zerstören, dass die noch vorhandenen Fasertheile sich nur zu einem filzartigen Gewebe vereinigen können. Um den Zusammenhang der Faser aufzuheben, werden die Lumpen, nachdem sie sortirt und gereinigt, entweder einer Gährung unterworfen, oder sie werden sogleich durch mechanische Hülfsmittel zerkleinert. Das erste, ältere Verfahren liefert das Handpapier. Die Lumpen werden an einem feuchten Orte auf Haufen gebracht und von Zeit zu Zeit befeuchtet. Die Erwärmung, die sich bald einstellt, muss so geleitet werden, dass die Temperatur sich nicht zu stark steigert, indem sonst eine vollständige Zerstörung der Faser eintreten könnte. Während der Fäulniss werden hauptsächlich die Stoffe, welche noch mit der Faser verbunden, zerstört, und in demselben Verhältniss der Zusammenhang der Faser vernichtet. Die gefaulten Lumpen werden nun durch Stampfen mit Wasser in einen gleichförmigen Brei (Papierzeug) verwandelt, die Masse wird durch Chlorkalk gebleicht, dann gleichförmig in einer Bütte in Wasser zertheilt, und mittelst eines metallenen Siebs aus derselben geschöpft. Das Wasser läuft durch das Sieb, während sich die Fasertheilchen an einander hängen, und sich als ein dünnes gleichförmiges Blatt auf demselben ausbreiten. Dasselbe wird mittelst eines Filzes von der Form entfernt; die einzelnen Filze, auf denen die Papierbogen adhäriren, werden auf einander gelegt und gepresst. Ist das Wasser grösstentheils entfernt, so werden die Bogen von den Filzen abgelegt und in der Luft vollkommen getrocknet. Um die Capilarität des Papiers aufzuheben, wird dasjenige, welches zum Schreiben und Zeichnen benutzt werden soll, in eine Auflösung von Leim, zu der etwas Alaun gesetzt wurde, getaucht, und hierauf langsam getrocknet.

Nach dem neuern Verfahren, welches das Maschinenpapier liefert, werden die sorgfältig sortirten und gereinigten Lumpen, ohne vorhergegangene Fäulniss, in besondern Zerkleinerungsapparaten (dem sogenannten Holländer, in welchem die Fasertheile durch scharfe Messer zerrissen werden), unter beständigem Zufliessen von Wasser, zuerst in das sogenannte Halbzeug, und dann nach statt gefundener Bleichung mittelst Chlorkalk in Ganzzeug oder in den Papierbrei verwandelt. Das Leimen geschieht, indem dem Papierbrei die leimende Substanz zugesetzt wird. Dazu dient entweder Leim und Alaun, oder eine Harzseife, welche in Wasser gelöst, und mit Stärkmehl in einen Kleister

verwandelt wird. Das Formen wird auf der Maschine vorgenommen, deren Einrichtung aber ohne Zeichnung nicht deutlich gemacht werden kann.

Holz. Wird das Holz nach dem Querschnitt des Stammes durchschnitten, so zeigen sich auf der Querschnittfläche ausser den Längenfasern noch die sogenannten Spiegelfasern, welche Strahlen-förmige, vom Kern gegen die Rinde auslaufende Streifen bilden. Die Längenfasern bilden die eigentlichen Gefässe, in denen die Säfte des Baumes circuliren, welche auf dem Querdurchschnitt des Holzes in Gestalt unzähliger Poren erscheinen. Die Verschiedenheit der Porosität bedingt das verschiedene spezifische Gewicht der Holzarten in ihrem Wasserfreien Zustande. Das spezifische Gewicht des frisch gefällten Holzes ist um so grösser, je mehr Wasser dasselbe enthält, je weniger Luft nämlich die Poren erfüllt. Ueber den Wassergehalt und das spezifische Gewicht verschiedener Holzarten haben *Schübler* und *Neuffer* (Erdm. Journal 7; 35) nachstehende Resultate bekannt gemacht.

Namen des Holzes.	Spezifisches Gewicht.		Wasser im lufttrockenen Holz.
	frisch gefällt	lufttrocken	
Eichenholz, Quercus Robur.	1,0754	0,7075	34,7
Stieleiche, Quercus pedunculata	1,0494	0,6777	35,4
Weisse Weide, Salix alba	0,9859	0,4873	50,6
Buche, Fagus sylvatica	0,9822	0,5907	39,7
Ulme, Ulmus campestris	0,9476	0,5474	44,5
Heinbuche, Carpinus betulus	0,9452	0,7695	18,6
Lärchenbaum, Pinus Larix	0,9205	0,4735	48,6
Kiefer, Pinus sylvestris	0,9121	0,5502	39,7
Ahorn, Acer pseudo plat.	0,9036	0,6592	27,0
Esche, Fraxinus excelsior	0,9036	0,6440	28,7
Birke, Betula alba	0,9012	0,6274	30,8
Vogelbeere, Sorbus aucup.	0,8993	0,6440	28,3
Edeltanne, Pinus Abies	0,8941	0,5550	37,1
Rothtanne, Pinus picea	0,8699	0,4716	45,2
Meelbeer, Crataeg. tormin.	0,8633	0,5910	32,3
Rosskastanie, Aesculus Hypocast.	0,8614	0,5794	38,2
Erle, Betula Alnus	0,8571	0,5001	41,6
Linde, Tilia europaea	0,8170	0,4390	47,1
Pappel, Populus nigra	0,7795	0,3656	51,8
Espe, Populus tremula	0,7654	0,4302	43,7
Italienische Pappel, Populus italica	0,7634	0,3931	48,2
Saalweide, Salix caprea	0,7155	0,5289	60,0

Ueber das spezifische Gewicht des Luft-haltigen Holzes durch Messen des Cubikinhaltes genau parallelepipedisch gehobelten Holzes und Wiegen desselben hat *Karmarsch* (Jahrb. des polytechnischen Institutes) Versuche mitgetheilt. Dasselbe wechselt zwischen 0,387 bis 1,263.

Nach *Rumford* beträgt das spezifische Gewicht des Luft-freien und bei 128° getrockneten Holzes von Ahorn 1,4599; von Tanne 1,4621; von Linde 1,4846; von Birke 1,4848; von Pappel 1,4854; von Ulme 1,5186; von Buchs 1,5284; von Eiche 1,5344.

Das Holz ist um so leichter spaltbar nach der Längenrichtung, je weniger die Längenfasern durch Spiegelfasern und Knoten unter einander verbunden sind. Die faserige Textur begründet das Reissen und Schwinden des Holzes. Dieses erfolgt immer von Aussen nach Innen, indem die äussern Theile, welche am meisten Wasser enthalten, dasselbe durch Verdunstung verlieren, und sich in demselben Verhältniss die Längenfasern zusammenziehen; je trockener die Luft, desto schneller schwindet das Holz. In Beziehung auf die Härte lassen sich die Hölzer in *harte* (Buche, Erle, Eiche, Ulme, Rothbuche, Weissbuche, Nussbaum, Pflaumenbaum, Kirschbaum, Kastanienbaum etc.), *halbharte* (Esche, Ahorn, Akazie, Vogelbeerbaum, Vogelkirsche, Lerche) und in *weiche* (Fichte, Weisstanne, Linde, Espe, Weide etc.) eintheilen.

Bei der Anwendung des Holzes als Brennmaterial sind ausser dem eigentlichen Holze (Pflanzenfaser nebst incrustirender Materie) auch die übrigen im Holzsafte vorkommenden brennbaren Stoffe, welche beim Trocknen des Holzes zurückbleiben, wie Gummi, Zucker, Gerbstoff, die Stickstoff-haltigen Verbindungen etc. zu berücksichtigen. Bei gleichem Volumen verschiedener Hölzer wird der Wärmeeffekt verschieden sein, weil die spezifischen Gewichte variiren, und weil die organischen Stoffe, welche sie enthalten, sowohl der Quantität als Qualität nach von einander abweichen. Holz, welches längere Zeit in Wasser gelegen und dadurch die in demselben löslichen Stoffe verloren hat, verliert bedeutend von seiner Brennkraft. Um den eigentlichen Brennwerth der verschiedenen Hölzer bestimmen zu können, muss das spezifische Gewicht, der Gehalt an Wasser und die Zusammensetzung des ganzen, nicht mit Auflösungsmitteln behandelten, Holzes bekannt sein. In dieser Beziehung haben *Petersen* und *Schödler* Untersuchungen vorgenommen (Annal. der Pharmaz. 17; 142). Sie machten von jeder Holzart zwei Analysen. In der folgenden Tabelle ist das Mittel der gefundenen Resultate angegeben.

Namen des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Eiche, Quercus Robur.	49,43	6,07	44,49
Rothbuche, Fagus sylvatica	48,18	6,27	45,53
Weissbuche, Fagus „	48,53	6,30	45,16
Birke, Betula alba	48,60	6,37	45,02
Erle, Betula Alnus	49,22	6,21	44,58
Lerche, Pinus Larix.	50,10	6,31	43,58
Weisstanne, Pinus Abies	49,94	6,40	43,64
Fichte, Pinus picea	49,59	6,38	44,02
Rothtanne, Pinus sylvestris	49,93	1,25	43,81
Pflaume, Prunus domesticus	49,31	5,96	44,72
Kirsche, Prunus Cerasus	48,82	6,27	44,90
Aepfel, Pyrus Malus	48,90	6,26	44,83
Birne, Pyrus communis	49,39	6,35	44,25
Ebenholz, Drosporus Ebenum	49,83	5,35	44,81
Bux, Buxus sempervirens,	49,36	6,52	44,11
Korkulme, Ulmus suberosa	50,18	6,42	43,38
Pappel, Populus nigra	49,69	6,31	43,98
Esche, Fraximus excelsior	49,35	6,07	44,56
Wallnuss, Juglans regia	49,11	6,44	44,44
Acacie, Robinia Pseudacacia	48,66	6,27	45,05
Linde, Tilia europaea	49,40	6,86	43,73
Rosskastanie, Aesculus hypocastan.	49,07	6,71	44,20
Weide, Salix fragilis	48,83	6,36	44,80
Ahorn, Acer campestris	49,80	6,30	43,89

Chevandier erhielt folgende Resultate, nach Abzug der Asche (Erd. und March. Journal 31; 444):

	Buche.	Eiche.	Birke.	Pappel.	Weide.
Kohlenstoff	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Wasserstoff	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19
Sauerstoff	43,11	42,95	42,04	42,39	41,08
Stickstoff	0,93	1,28	0,98	0,98	0,98

Ueber die Wärme, welche verschiedene rohe Hölzer bei gleichen Gewichtstheilen entwickeln, vergleiche man §. 173.

Die im Holzsafte aufgelösten Stoffe, namentlich die Stickstoff-haltigen Verbindungen bedingen unter Mitwirkung von Luft, Wärme und Feuchtigkeit, die leichte Zerstörung des Holzes. Es finden sich im frisch gefällten Holze alle Bedingungen zur Gährung oder Fäulniss gegeben, und dieselbe tritt um so schneller ein, je feuchter und wärmer die

Luft, je länger das Holz auf feuchten Stellen oder solchen Stoffen verweilt, welche leicht Feuchtigkeit einziehen und zurückbehalten, je poröser das Holz ist, und je weniger die Bedingungen gegeben sind, unter welchen das noch feuchte Holz austrocknen kann. Alle Mittel, welche die Gährung und Fäulniss im Allgemeinen verhindern, als völliges Austrocknen, Eintauchen im rohen Holzessig, in Lösungen von Sublimat (Kyanisiren), schwefelsaurem und holzessigsaurem Eisenoxyd etc., werden daher zur Conservirung des Holzes beitragen (man vergl. §. 185; §. 230 und 241).

Eines der wirksamsten Mittel, das Holz, welches dem Einfluss der Witterung etc. ausgesetzt werden soll, wie z. B. das Bauholz, vor der Zersetzung zu schützen, besteht in der Entfernung der gährungsfähigen Stoffe, was theils durch Auslaugen mit kaltem oder heissem Wasser, theils durch heisse Wasserdämpfe erreicht werden kann. Das letztere Mittel ist das wirksamste, und bei jeder Holzart, mag dasselbe frisch oder schon längere Zeit gefällt sein, anwendbar, während das Auswaschen mit Wasser seine Wirksamkeit nur auf frisch gefälltes Holz erstreckt. Holz, welches vollständig von seinen löslichen Theilen befreit ist, ist auch dem Schwinden weniger ausgesetzt. Wird ausgetrocknetes Holz sogleich und bevor es wieder Feuchtigkeit angezogen hat, mit einem Firniss überstrichen, so widersteht es gleichfalls vollkommen dem Einfluss der Witterung.

Um das Holz vollständig und bis in das Innere der Faser mit solchen Salzen zu verbinden, welche die Gährung und Fäulniss verhindern, und es überhaupt dauerhafter und cohärenter zu machen, als es durch Eintauchen in die wässerige Lösung geschehen kann, benutzt *Boucherie* die Kraft, mit welcher der Holzsaft in einem Baume von der Wurzel in alle Theile der Pflanzen getrieben wird. Wird ein in vollem Saft befindlicher Baum unten abgehauen, und in eine Lösung von Salzen gestellt, so ist nach einigen Tagen das vegetabilische Gewebe bis auf das Mark von denselben durchdrungen. Eine Pappel hatte in 6 Tagen 3 Hektoliter einer Lösung von holzsaurem Eisenoxyd absorbirt. Durch Anwendung verschiedener Salze kann das Holz durch und durch gefärbt werden. So wird dasselbe blau, wenn es zuvor in eine Eisenlösung und dann in Blutlaugensalz gebracht wird etc.

Inulin.

Helenin, Alantin, Dahlin, Datiscin.

$C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$.

Atomgewicht H = 1 . 324 O = 100 . 4050.

C 44,44 H 6,17 O 49,39 *).

---

*) Das Inulin ist, je nach dem Vorkommen und der Darstellung, nicht immer von gleicher Zusammensetzung, weil es schon durch Behandeln mit Wasser in nicht krystallisirbaren Zucker $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ übergeht. Das Inulin wurde

Clamor Marquart. Annal. der Pharmaz. 10; 92.
Mulder. Bulletin des scienc. natur. en Neerl. 1838; 41.
Payen. Annal. des scienc. natur. Botaniq. 1840; 91.
Parnell. Annal. der Pharmaz. 39; 215.
Croockewit. ibid. 45; 184.

§. 281. *Vorkommen und Bildung.* Das Inulin ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Es findet sich hauptsächlich in den Wurzelknollen der Dahlien (Georgina s. Dahlia variabilis); in der Alantwurzel (Inula Helenium); in den Erdäpfeln (Helianthus tuberosus); im Taraxacum, in der Cichorienwurzel (Cichorum Intibus); wie überhaupt in den Wurzeln der meisten Syngesenisten. Das Inulin konnte noch nicht künstlich erhalten werden.

---

von *Mulder*, *Parnell* und *Croockewit* analysirt. Das Inulin, welches *Mulder* untersuchte, war aus Taraxacum und Helenium erhalten. Er erhielt folgende Resultate:

		Taraxacum.	Helenium.
24 At.	Kohlenstoff	44,75	45,04
20 ,,	Wasserstoff	6,20	6,28
20 ,,	Sauerstoff	49,05	48,68.

Das von *Parnell* analysirte Inulin war aus der frischen Dahlienwurzel durch Auskochen und Abdampfen erhalten. Es bestand aus:

			gefunden.		
24 At.	Kohlenstoff	43,24	43,95	44,07	43,90
21 ,,	Wasserstoff	6,51	6,34	6,45	6,41
21 ,,	Sauerstoff	51,45	49,71	49,48	49,69.

Croockewit untersuchte das aus der Dahlienwurzel dargestellte Inulin, und sowohl das, welches sich aus der kochenden Lösung nach dem Erkalten absetzt (Resultat 1), als das durch Abdampfen erhaltene (2). Seine Resultate stimmen mit denen von *Parnell* überein. Er erhielt:

	1.		2.
Kohlenstoff	43,95	43,94	44,01
Wasserstoff	6,20	6,28	6,21
Sauerstoff	49,75	49,78	49,78

Das aus Inula Helenium (durch Auskochen und Erkalten) erhaltene Inulin hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,30	44,41	
Wasserstoff	6,23	6,26	$= C_{24} H_{20} O_{20} + C_{24} H_{21} O_{21}$.
Sauerstoff	49,47	49,33	

Entweder gibt es zweierlei Arten Inulin, ein lösliches und unlösliches, oder, was wahrscheinlicher ist, das Inulin nach der Formel $C_{24} H_{21} O_{21}$ ist eine Verbindung von Inulin mit nicht krystallisirbarem Zucker.

§. 282. *Darstellung.* 1) Dahlienwurzeln werden zum Brei zerrieben, und dann auf einem Haarsiebe mit fliessendem Wasser so lange ausgewaschen, als dasselbe noch milchig abläuft. Das Inulin setzt sich nach einiger Zeit in Gestalt eines blendend weissen Pulvers ab, welches einigemal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Sollte sich das Inulin aus der milchigen Flüssigkeit nicht absetzen, so wird dieselbe zur Gerinnung des vorhandenen Eiweisses aufgekocht, und hierauf stehen gelassen. 2) Frische Dahlienwurzeln werden von der Rinde befreit, gespalten, in kaltem Wasser digerirt, dann mit ungefähr 5 Theilen Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht und filtrirt. Die fast farblose Flüssigkeit wird so weit abgedampft, bis auf der Oberfläche eine Haut erscheint. Während des Erkaltens setzt sich das Inulin in Gestalt eines weissen, pulverförmigen Niederschlags ab. Aus der Lösung kann es auch durch Weingeist niedergeschlagen werden *(Parnell)*. 3) Aus der Wurzel von Inula Helenium kann es auf gleiche Weise erhalten werden. Das Dekoct der Wurzeln wird abgedampft, und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, wobei das Inulin zurückbleibt. Dasselbe wird in kochendem Wasser gelöst, und durch Erkalten gefällt.

§. 283. *Eigenschaften.* Das reine Inulin erscheint als ein weisses, äusserst zartes Pulver, welches an den Zähnen und an feuchtem Papier klebt. Im feuchten Zustande ist es eine ins Bräunliche spielende Brei-artige Masse; wird dieselbe auf Glas- oder Porcellangefässen getrocknet, so wird sie halbdurchsichtig, hornartig, nimmt eine hellgelbe Farbe an, und liefert dann beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver. Es ist geschmack- und geruchlos, und zertheilt sich, mit Wasser übergossen, in eine weisse, milchige Flüssigkeit, ohne Kleister-ähnliches Ansehen. In kochendem Wasser ist das Inulin vollständig löslich, und scheidet sich nach dem Erkalten wieder aus der Lösung aus (man vergl. Umwandlung).

§. 284. *Umwandlung.* Schon durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Wasser verwandelt sich das Inulin in nicht krystallisirbaren Zucker. Verdünnte Säuren lösen es sehr leicht auf, und führen es beim Erhitzen in Zucker über. Wird, nach *Payen*, zu der wässerigen Lösung von Inulin etwas Hefe gesetzt, so bildet sich Weingeist und Kohlensäure. Diese Zersetzung ist jedoch nicht dem Inulin eigen, sondern dem Zucker, welcher durch Einwirkung der Hefe aus dem Inulin sich gebildet hatte.

$$\left.\begin{array}{llr} & \text{1 At. Inulin} & C_{24}\,H_{20}\,O_{20} \\ + & \text{4 ,, Wasser} & H_{4}\,O_{4} \\ \hline & & C_{24}\,H_{24}\,O_{24}. \end{array}\right\} = \text{2 At. Zucker } C_{24}\,H_{24}\,O_{24}.$$

§. 285. *Zersetzungen.* 1) Wird das Inulin über 100° erhitzt, so verliert es Wasser und schmilzt; dabei verwandelt es sich in eine grauliche, schuppige Masse, welche sich leicht pulvern lässt, und einen süsslichen, Gummi-artigen Geschmack besitzt. Weingeist zieht aus derselben eine braune Substanz aus, und hinterlässt ein in jedem Verhältniss in Wasser lösliches Gummi (Dextrin ?).

Bei der trockenen Destillation gibt das Inulin die gewöhnlichen Produkte.

2) Das Inulin löst sich in salpetriger Salpetersäure auf, und wird durch Wasser nicht mehr aus der Lösung gefällt. Xyloïdin wird nicht gebildet. Nach längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure soll Zuckersäure und Kleesäure gebildet werden.

Silber-, Kupfer- und Bleisalze werden durch eine warme Inulinlösung reducirt. Wird zu einer warmen Lösung von Inulin Bleizucker und Ammoniak gesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach einigen Stunden zu metallischem Blei reducirt wird. Bei dieser Reduction bildet sich Ameisensäure *(Croockewit).*

3) Jod färbt das Inulin vorübergehend, je nach der Concentration gelb oder braun. Die Einwirkung des Chlors und Broms auf dasselbe ist nicht bekannt.

4) Wird Inulin mit wässerigen Alkalien behandelt, so bildet sich stets Glucinsäure und bei Zutritt der Luft Apoglucinsäure. Der Bildung dieser Säuren geht jedoch die des Zuckers voraus.

§. 286. *Verbindungen.* Das Inulin scheint sich unverändert mit den Basen nicht verbinden zu können, indem es (wenigstens theilweise) in Glucinsäure übergeht. Die Verbindungen sind daher wahrscheinlich ein Gemenge von glucinsauren Salzen mit Inulatin. Sowohl *Parnell* als *Croockewit* haben die Bleiverbindungen untersucht und sehr verschiedene Resultate erhalten. Eine Auflösung von Inulin gibt nach *Parnell* weder mit neutralen, noch mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag; nach Zusatz von Ammoniak aber entsteht ein voluminöses Präcipitat. Auf diese Weise bilden sich oft zwei verschiedene Verbindungen; *Parnell* vermuthet, dass das Inulin sehr leicht in andere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{24} H_{18} O_{18} + 3 HO$ übergeführt werde; diese Substanz sättige 3 At. Bleioxyd, das nicht zersetzte aber 5 At. Bleioxyd. Die eine Bleiverbindung wurde, bei 100° getrocknet, zusammengesetzt gefunden aus:

				gefunden.
24 At.	Kohlenstoff	143	16,42	16,65
21 „	Wasserstoff	21	2,35	2,44
21 „	Sauerstoff	168	18,81	18,48
5 „	Bleioxyd	560	62,42	62,43
		893	100,00	100,00.

Die andere Verbindung bei 100° getrocknet bestand aus:

				gefunden.
24 At.	Kohlenstoff	144	22,81	22,46
18 „	Wasserstoff	18	2,79	2,94
18 „	Sauerstoff	144	22,38	23,37
3 „	Bleioxyd	336	52,02	51,23
		642	100,00	100,00.

Diese zweite Verbindung hält im lufttrockenen Zustand noch 7 % Wasser zurück, welches sie erst bei 100° oder im luftleeren Raum verliert. Diess beträgt etwa 5 At. Wasser. Die erste Verbindung verliert unter ähnlichen Verhältnissen 2% Wasser.

Croockewit stellte die Bleiverbindung mit aus Dahlien- und aus Alantwurzeln dargestelltem Inulin, und zwar mehrmalen unter ganz gleichen Bedingungen dar; die Resultate waren jedoch verschieden, wie folgende Analysen zeigen.

	Inulin aus Alantwurzeln.		Inulin aus Dahlienwurzeln.	
Kohlenstoff	21,52	19,13	25,20	17,38
Wasserstoff	2,85	2,39	3,32	3,21
Sauerstoff	22,56	20,61	27,56	78,32
Bleioxyd	53,07	57,87	43,92	62,14.

Diese Abweichungen erklären sich durch die Annahme, dass unter Mitwirkung der Basen das Inulin theilweise in Zucker und dieser in Glucinsäure übergeführt werde.

Stärke.

Stärkmehl; gemeines oder gewöhnliches Stärkmehl; Amylum; Amidon etc.

C_{12} H_{10} O_{10}.

Atomgewicht H = 1 . 162 O = 100. 20,25.

100 Theile C 44,44 H 6,17 O 49,39 *).

Berzelius. Annal. de Chimie 95; 82.

Biot et Persoz. Pogg. Annal. 32; 160.

*) *Berzelius* fand die bei 100° getrocknete Stärke zusammengesetzt aus C 44,25 H 6,67 O 49,08, was mit der Formel C_{12} H_{10} O_{10} übereinstimmt. Später fand *Payen* die bei 145° getrocknete Stärke bestehend aus C 45,96 H 6,37 O 47,94, und schloss hieraus, so wie aus der bei 180°

Payen et Persoz. ibid. 52; 174 und 57; 128. *Erd.* Journal 14; 65.
Fritsche. Pogg. Annal. 52; 129.
Schleiden. Archiv für Pharmaz. 37; 301.
Ein vollständiger Bericht der vielen Untersuchungen über das Stärkmehl hat *Poggendorff* in den Annalen der Chemie und Physik 37; 114 gegeben.

§. 287. *Vorkommen und Bildung.* Das Stärkmehl ist ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Körper, und mehrere Pflanzentheile bestehen fast allein aus dieser Substanz. Nach *Wahlenberg* findet sich dasselbe: in allen Samen, ausgenommen den der sog. blattlosen Pflanzen, besonders aber in den Samen der Getreidearten und der Gräser; in den zapfenförmigen, runden, mehrjährigen Wurzeln mit einjährigem Stengel über der Erde, besonders in den knolligen, wie Kartoffeln, Convulvus barbatus und edulis, Helianthus tuberosus, Iatropha Mahinot; in Arum maculatum, Bryonia alba, Colchicum autumnale, den Wurzeln der Orchisarten etc.; ferner im Stamme mehrerer Monocotyledonen, besonders in den Palmenarten; nie aber im Stamme und den Zweigen der Dicotyledonen etc. Wie bei der Pflanzenfaser angegeben ist, sprechen einige Beobachtungen von *Mohl* und *Schleiden* dafür, dass dieselbe in Stärke übergehen kann. Jedenfalls scheint sie im Pflanzenreiche aus dem flüssigen Zelleninhalte zu entstehen, indem sich derselbe, wie bei der Bildung der Zellenmembran verdickt.

Junge Pflanzentheile, wie die Spitzen der Wurzelfasern, die jungen Sprösslinge etc. enthalten nach *Payen* keine Stärke. Auch in den Gefässen, in den Intercellulargängen und in den Zellen, welche nahe bei der Epidermis liegen, konnte derselbe kein Amylum finden. Zwiebeln, deren Schuppen reich an Stärke sind, verlieren dasselbe im Sonnenlichte. Daraus erklärt sich, warum in den Pflanzentheilen über der Erde viel weniger Stärke vorkommt, als in den Wurzelknollen etc., und dass sein Vorkommen in den Stengeln der Pflanzen sich hauptsächlich auf das Mark beschränkt (*Payen*, *Mulders* physiolog. Chemie 219).

---

getrockneten Bleiverbindung, dass die Stärke bei 100⁰ noch 1 At. Wasser zurückhalte, und dass der Wasser-freien Stärke die Formel C_{12} H_9 O_9 zukomme. *Mulder* dagegen fand, dass die bei 140⁰ getrocknete Stärke dieselbe Zusammensetzung habe, wie die bei 100⁰ getrocknete, und dass sie selbst bei 180⁰ keinen weitern Gewichtsverlust erleide. Er fand in der bei 140⁰ getrocknete Stärke C 44,47 H 6,28 O 49,25, was, übereinstimmend mit der Analyse von *Berzelius*, der Formel C_{12} H_{10} O_{10} entspricht. Auch in der Bleiverbindung besitzt die Stärke die gleiche Zusammensetzung. Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Stärke enthält noch 4 At. Wasser, von denen sie 2 At. im luftleeren Raum verliert.

Während der Vegetation verschwinden die Amylumkörner, und verwandeln sich, wie *Payen* vermuthet, durch Einwirkung von Diastas in Dextrin und Zucker. Beim Gefrieren der Kartoffeln geht die Stärke ganz in Zucker über, und ebenso beim Keimen derselben. Nach *de Candolle* vermehrt sich in den Kartoffeln die Stärke bis zum Zeitpunkte der Reife, und vermindert sich wieder in gleichem Verhältniss nach derselben. So erhielt derselbe im August von 100 Pfd. Kartoffeln 10 Pfd. und im November 17 Pfd. Stärke. Diese Quantität blieb sich im Januar und Februar gleich, im Merz hatte sie sich aber auf 10 Pfd. vermindert. An der Bildung und an dem Verschwinden nimmt daher die Pflanze selbst keinen Theil.

In der Harnruhr findet ebenfalls eine Umwandlung der Stärke in Zucker statt.

§. 288. *Darstellung.* 1) *Aus den Kartoffeln und knolligen Wurzeln.* Der durch Zerreiben der gereinigten Kartoffeln erhaltene Brei wird auf einem Haarsiebe, auf welches fortwährend ein Strom Wasser fliesst, so lange geknetet und ausgewaschen, als das Wasser noch milchig abläuft. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit setzt sich das Stärkmehl nach einiger Zeit ab. Es wird einigemal abgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. Das *Arrowroot* wird auf gleiche Weise aus der Wurzel von Marantha arundinacea, die *Tapiocca* aus Jatropha Manihot, die *Sago* aus dem hohlen Stamme mehrerer Pflanzen der Familie der Cycadëen und Palmen gewonnen.

2) *Aus den Getreidearten.* Die Samen enthalten ausser Stärkmehl noch Stickstoff-haltige Substanzen, wie Kleber etc. Gewöhnlich wird zur Darstellung des Stärkmehls Waizen oder Roggen angewandt. Dieselben werden in Wasser so lange eingeweicht, bis dass sie mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerdrückt werden können, und dann entweder durch Mahlsteine unter Wasser zermahlen, oder in Säcken unter Wasser so lange zerdrückt, als das Wasser noch milchig durchläuft. Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich das Stärkmehl mit etwas Kleber ab, welcher sich in der überstehenden, nach einiger Zeit sauer werdenden Flüssigkeit wieder auflöst; diese wird sodann abgelassen und einigemal mit frischem Wasser ersetzt, worauf die Stärke getrocknet wird. Um allen Kleber zu entfernen, wird die Stärke mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die so erhaltene Stärke ist jedoch noch nicht rein. Sie enthält noch Spuren von Fett und einigen andern Stoffen, welche ihr nur durch langes Extrahiren mit kaltem Wasser, Weingeist und Aether entzogen werden können.

zu einem dicken häutigen Sacke aufgequollen; jedoch bleibt die aus einem Korn gebildete Kleistermasse immer zusammenhängend; Jod färbt dieselbe blau, während aber das reine Wasser, welches das aufgequollene Korn umgibt, niemals eine blaue Färbung annimmt. Aus diesen Versuchen geht daher hervor, dass eine wirkliche Lösung von Stärke weder in kaltem noch heissem Wasser statt findet. Wird der Kleister auf einen porösen Körper gebracht, so saugt dieser das Wasser, welches das Korn aufgequollen hat, wieder ein, und dasselbe nimmt nach und nach wieder sein früheres Volumen ein. Wird der Kleister zum Frieren gebracht, so wird eine Masse erhalten, welche einer Papiermasse gleicht, und sich, mit Wasser in Berührung gebracht, wie ein Schwamm mit Wasser füllt (*Scharling*). Die aufgequollenen Stärkekörner sind jedoch so innig mit dem Wasser verbunden, oder so fein in demselben vertheilt, dass sie durch die Poren des gewöhnlichen Filtrirpapiers hindurchgehen. Nach den Beobachtungen von *Payen* vergrössert sich das Stärkekorn bei der Kleisterbildung um das 25- bis 30fache. Wird der Stärkekleister mit Wasser verdünnt, und die scheinbare Auflösung verdunstet, so verliert sie in dem Verhältniss, als sie concentrirter wird, ihre schleimige Beschaffenheit; sie wird bei einer gewissen Concentration milchig, und setzt dann eine Menge durchsichtige Flocken ab, welche durch ein Filter von der übrigen Masse getrennt werden können. Ist die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunstet, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer Gallertartigen, durchscheinenden Masse. Wird dieselbe zwischen Leinwand gepresst, so bleiben auf dem Tuche durchscheinende Flocken, welche aber nicht mehr in dem Grade in Wasser aufquellen, als die ursprüngliche Stärke.

§. 291. *Umwandlungen.* Wird der Stärkekleister einer Temperatur von 150° (am besten in einem Oelbade) ausgesetzt, so wird er vollkommen dünnflüssig. Nach den Versuchen von *Jacquelain* setzen sich nach dem Erkalten der durchsichtigen Flüssigkeit runde Körner ab, welche von allen Stärkekörnern gleich gross sind, und 0,002 Millimeter im Durchmesser haben. Diese Körner sind im heissen Wasser vollständig löslich und werden durch Jod blau gefärbt. Bei einer Temperatur von 160 bis 180° geht der Stärkekleister in Dextrin und bei 180° in Stärkezucker über. Dextrin ist mit Stärke isomer, der Stärkezucker bildet sich durch Aufnahme von 2 At. Wasser.

	1 At.	Stärke	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
+	2 „	Wasser	$H_2\,O_2$
=	1 „	Stärkezucker	$C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$.

Die gleiche Umwandlung in Dextrin und Stärkezucker erleidet das Stärkmehl schon bei einer niedrigen Temperatur, wenn dem Stärkekleister etwas Diastase, oder Kleber oder ein wenig Säure zugesetzt wird (§§. 197 u. 198). Wird die Stärke trocken einer Temperatur von 200—220° ausgesetzt, so geht sie vollständig in Dextrin über. Ja nach den Versuchen von *Th. v. Saussure* geht der Stärkekleister schon nach längerem Stehen in der Kälte zum Theil in die genannten Stoffe über.

Das *Diastas* (von διαστασις, aus einander stehen) findet sich in den gekeimten Gersten-, Haber- oder Weizenkörnern, und bildet sich während des Keimprozesses. Um es zu erhalten, wird frisch gekeimte Gerste in einem Mörser zerrieben, dann mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser angerührt und ausgepresst. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit so viel Weingeist vermischt, als zur Zerstörung ihrer Klebrigkeit und zur Fällung des grössten Theils der vorkommenden Stickstoff-haltigen Substanz erforderlich ist. Nach Abfiltrirung derselben wird die Flüssigkeit durch eine grössere Quantität Weingeist gefällt. Der Niederschlag ist unreines Diastas. Um es zu reinigen, wird es mehrmalen in Wasser gelöst, und jedesmal durch Weingeist wieder aus der wässerigen Lösung gefällt. Es wird sodann bei 40—50° getrocknet, zu Pulver zerrieben und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das Diastas findet sich nicht in den Würzelchen der gekeimten Gerste, nicht in den Stielen, auch nicht in den Wurzeln der Kartoffelknollen, sondern es umgibt nur den Kern. Es ist eine feste, weisse, nicht krystallisirbare, in Wasser und wässerigem Weingeist unlösliche Stickstoff-freie Substanz. Im Weingeist ist sie unlöslich, wird durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht präcipitirt, zersetzt sich im feuchten Zustande sehr bald, und verliert seine Wirkung auf die Stärke.

Die Wirkung des Diastas erfolgt sowohl bei abgehaltener Luft, als bei Zutritt derselben; sie tritt nicht allein ein bei höherer Temperatur, sondern auch bei gewöhnlicher, ja sogar bei — 5 bis 12°.

Werden nach *Jacquelain* 250 Gramm Luft-trockene Stärke mit 200 Gramm einer Diastaselösung zusammengebracht, welche aus 80 Gramm gekeimter Gerste dargestellt wurde, und wird die Masse auf dem Wasserbade bei 40° eingetrocknet, so löst sich die Masse bei 70° vollständig in Wasser auf.

Von der Wirkung der verdünnten Säuren auf die Stärke ist bereits im allgemeinen Theile §. 000 die Rede gewesen. Nach *Persoz* (Compt. rendus 17; 1066) kann Stärke mit Essigsäurehydrat, ohne eine Veränderung zu erleiden, gekocht werden. Verdünnte Essigsäure jedoch verwandelt sie zuerst in Dextrin und dann in Zucker. Das gleiche bewirken die meisten organischen Säuren.

Wird Stärkekleister längere Zeit unter Erneuerung des Wassers an der Luft stehen gelassen, so verliert er nach einiger Zeit seine Kleister-

artige Consistenz und wird dünnflüssig. Nach 2 Monaten findet sich die Hälfte der Stärke in Zucker und Dextrin verwandelt, während noch ein Theil Stärke unverändert vorhanden ist; bisweilen bildet sich noch eine Harz-ähnliche Substanz. Dabei wird Sauerstoffgas absorbirt und ein gleiches Mass Kohlensäuregas entwickelt. Wird nach einiger Zeit die Masse eingedampft, so zeigt sich ein Verlust von $\frac{1}{5}$ vom angewandten Stärkmehl. Wird die Luft abgehalten, so zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen; es entwickelt sich ausser Kohlensäure noch Wasserstoffgas. Der Rückstand besteht aus Dextrin und Zucker, welche aber dem Gewichte nach mehr betragen, als das angewandte Stärkmehl. Folgendes sind die Resultate, welche *Saussure* über diese Umwandlungen erhalten hat:

In a sind die Resultate angegeben, welche erhalten wurden, als 100 Theile Weizenstärke mit 1200 Theilen Wasser zu Kleister gemacht, 2 Jahre lang auf einer flachen Schaale stehen gelassen wurden. Der Rückstand war ein grauer, schimmliger, geruchloser, nicht klebriger, halbflüssiger Teig, welcher Lakmus nicht röthete, und im getrockneten Zustande 0,8 vom Gewichte der angewandten Stärke betrug.

In b befinden sich die Resultate eines Kleisters, welcher 38 Tage in einer wohl verkorkten, ganz wenig Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt wurde. Die getrocknete Masse wog 100,2 vom angewandten Stärkmehl.

Der Kleister c war ebenfalls 38 Tage, aber bei Zutritt der Luft, gestanden, und zugleich wurde das verdunstete Wasser ersetzt. Der trockene Rückstand wog 0,88 vom angewandten Stärkmehl.

Der Kleister d war von Kartoffelstärke und 42 Tage in einer Flasche mit Gasentwicklungsrohr aufbewahrt. Es entwickelten sich 8,7 CC. Gas auf jedes Gramm Stärke, wovon 7,22 Wasserstoffgas und 1,48 Kohlensäuregas. Der getrocknete Rückstand war gleich der angewandten Stärke (Annal. de chimie et de phys. 11; 379).

	a.	b.	c.	d.
Zucker	37,00	47,4	49,7	35,4.
Dextrin	10,00	23,0	9,7	17,5.
Veränderter Kleister	14,30	8,0	5,2	18.7.
Ungelöste Stärke	5,83	4,0	3,8	9,4.
Kohle	Spur	Spur	0,3	Spur.
Weiches Harz	0,30	—	—	—
Verlust	—	—	—	6,0.
	77,96	92,7	77,9	94,0.

Den veränderten Kleister nennt *Saussure Amidin.*

Wird lufttrockene Stärke in einem verschlossenen Rohre in einem Oelbade einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so verwandelt sie sich

in eine gleichförmige, durchscheinende, in Wasser vollkommen lösliche Masse (Dextrin).

§. 292. *Zersetzungen.* 1) Wird die Stärke über 200° erhitzt, so verwandelt sie sich, wie bereits angegeben wurde, in Dextrin. Im offenen Feuer erhitzt, erweicht die Stärke, sie schwillt auf, schwärzt sich, und entwickelt stechende Dämpfe, welche sich mit heller Flamme entzünden.

Bei der trockenen Destillation verhält sich die Stärke wie die Holzfaser, und hinterlässt eine schwammige Kohle (§. 162). Wird sie mit Kalk innig gemengt, so bildet sich Aceton und Metaceton (§. 168).

2) Unter Mitwirkung von Kleber oder ähnlichen Stickstoff-haltigen Verbindungen geht nach den Versuchen von *Erdmann* und *Marchand* (deren Journal 29; 466) die Stärke durch Gährung in Buttersäure über. Werden weisse Bohnen mit Luft-haltigem Wasser übergossen, so beginnt nach einiger Zeit die Gährung. Es entwickelt sich ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure- und 1 Vol. Wasserstoffgas. Nach beendigter Gährung findet sich Buttersäure in der wässerigen Flüssigkeit. Auf gleiche Weise verhält sich auch der Weizen. Im Anfange der Gährung besteht das Gasgemenge aus 3 Vol. Kohlensäure- und 2 Vol. Wasserstoffgas; später ist das Verhältniss der Gase wie 2 : 1, und noch später wie 3 : 1.

Liebig vermuthet, dass im thierischen Körper die Stärke, unter Sauerstoffabscheidung, in Fett übergehe. Das gleiche soll auch nach *Mulder* in den Pflanzen erfolgen, und namentlich das Wachs, welches sich in den Gräsern vorfindet, durch Desoxydation der Stärke entstehen.

Dass bei der Milchsäuregährung die Stärke in Milchsäure übergeht, ist bereits §. 182 mitgetheilt worden.

3) Wird die Stärke mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure (§. 221). Salpetersäure oxydirt sie zu Kleesäure und Zuckersäure.

(Wird nach *Tünnermann* 1 Theil Stärke mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,295 spez. Gewicht bis zur Verkohlung des Rückstandes destillirt, so enthält das Destillat eine Säure aufgelöst, welche nach dem Abdampfen krystallisirt, und wahrscheinlich Bernsteinsäure ist.)

Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, verwandelt sich die Stärke in Xyloïdin.

	5 At. Stärke	$C_{60}\ H_{50}\ O_{50}$
+	4 „ salpetrige Säure	$4\ (N\ O_4)$
		$C_{60}\ H_{50}\ O_{50} + 4\ (N\ O_4)$
geben:		
	2 At. Wasser	$H_2\ O_2$
	4 „ Xyloïdin	$C_{60}\ H_{48}\ O_{48} + 4\ (N\ O_4)$
		$C_{60}\ H_{50}\ O_{50} + 4\ (N\ O_4)$.

4) Chlor wirkt im feuchten Zustande wenig auf die Stärke. Trockenes Chlor verwandelt dieselbe, unter Entwicklung von Kohlensäure, in eine flüssige Masse, welche Salzsäure enthält. Wird die Stärke mit einer Chlorkalklösung erwärmt, so wird sie rasch unter Bildung von Kohlensäure und Wasser zersetzt. In der Kälte ist die Wirkung des Chlorkalks nur schwach.

Brom und Jod geben mit der Stärke braune und blaue Verbindungen.

5) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Stärke, wie das Holz. Beim Erhitzen entweichen schweflige Säure, Kohlensäure etc. Nach *Saussure* soll eine Verbindung von Stärke und Schwefelsäure existiren, welche die Fähigkeit habe, zu krystallisiren.

In einer höhern Temperatur verwandeln verdünnte Säuren die Stärke, nach vorhergegangener Zuckerbildung, in Humin und Huminsäure.

6) Verdünnte Alkalien scheinen keine zersetzende Wirkung auf die Stärke auszuüben. Sie bewirken aber das Aufschwellen des Stärkekorns schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird eine concentrirte Lösung von Kali mit Stärke zusammengerieben, so entsteht eine durchsichtige, Gallert-artige, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Säuren schlagen aus der Lösung die Stärke unverändert (?) nieder. Wird Stärke mit kaustischer Kalilauge gekocht, so entsteht eine braune Lösung. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entsteht kleesaures Kali.

§. 293. *Verbindungen: Jodstärke.* Das Jod vereinigt sich mit der Stärke, und färbt dieselbe intensiv blau. Wird nach *Fritsche* (Pogg. Annal. 32; 152) zu Kartoffelkleister so viel concentrirte Salzsäure gesetzt, bis Alles gelöst ist, und wird die filtrirte Auflösung mit einer Lösung von Jod in Weingeist vermischt, so entsteht ein intensiv blauer Niederschlag von Jodstärke, welche auf einer Glasplatte unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet wird. Die Jodstärke erscheint als eine Gummi-artige, zerreibliche, schwarzblaue, glänzende Masse, welche sich in Wasser mit blauer Farbe löst, und aus der Lösung durch Säuren,

Salze und Weingeist vollständig niedergeschlagen wird. Wird die wässerige Lösung erhitzt, so verliert sie ihre blaue Farbe, erlangt sie aber beim Erkalten wieder; beim Erhitzen entweicht etwas Jod, und durch fortgesetztes Kochen kann zuletzt alles Jod ausgetrieben werden.

Böttcher (Annal. der Pharmaz. 83; 94) setzt zu einer kochenden Jodkaliumlösung ein wenig mit kaltem Wasser angerührte Kartoffelstärke; die Lösunng wird filtrirt, und zu der klaren Flüssigkeit ein dem angewandten Jod entsprechende Menge Chlorwasser gesetzt. Die Jodstärke scheidet sich sogleich in dicken, dunkelblauen Flocken aus.

Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen von Jod und Stärke werden durch Zusammenreiben von feuchter Stärke mit Jod erhalten. Je nach der Quantität des Jods sind die Verbindungen violett, röthlich oder schwarzblau. Nach *Payen* können 10 At. Stärke höchstens 1 At. Jod aufnehmen. Diese Verbindungen sind in kaltem Wasser unlöslich, und verlieren schon in feuchtem Zustande während des Trocknens an der Luft zum Theil das Jod. Dasselbe kann auch sehr leicht durch Alkalien entzogen werden. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entfärben die Jodstärke unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Je fester die Stärkekörner sind, desto intensiver ist die blaue Färbung durch Jod. Wird auf gewöhnliche Stärke eine schwache Jodlösung gebracht, so beobachtet man unter dem Mikroscope, dass sich zuerst die Oberfläche färbt, während die Kerne noch ihre Durchsichtigkeit behalten. Nach einiger Zeit aber werden auch die innern Schichten ganz dunkel und undurchsichtig. Wird zu einer Auflösung von Jod in Wasser-freiem Weingeist Stärke gesetzt, so findet keine Einwirkung statt; nach Zusatz von etwas Wasser beginnt jedoch sogleich die blaue Färbung.

In dem Verhältniss, als die Stärke sich verändert und in Dextrin oder Zucker übergeht, vermindert sich die blaue Färbung durch Jod; sie wird violett und verschwindet zuletzt ganz.

Nach *Payen* ist die Jodstärke keine chemische Verbindung; der gleichen Ansicht ist auch *Liebig* (§. 273). Dafür spricht, dass der blauen Verbindung durch Weingeist das Jod entzogen werden kann. Auffallend ist es aber, dass die Jodstärke aus der Lösung durch Salzsäure gefällt wird, während sich die reine Stärke sehr leicht in derselben, so wie in andern Säuren löst.

Ist in einer Auflösung etwas Jod enthalten, so kann dasselbe, selbst bei Million-facher Verdünnung, durch Stärke erkannt werden. Ist das Jod gebunden, so muss es durch Salpetersäure oder verdünntes Chlorwasser aus seinen Verbin-

dungen abgeschieden werden, wenn die blaue Reaction eintreten soll.

Bromstärke. Brom färbt die Stärke pomeranzenbraun. Wird nach *Fritsche* (Pogg. Annal. 32; 153) eine Auflösung von Stärke in Salzsäure-haltigem Wasser mit einer concentrirten wässerigen Bromlösung vermischt, so fällt die Bromstärke zu Boden. Während des Trocknens entweicht das Brom vollständig. Ja selbst schon in der Flüssigkeit, in welcher sich die Bromstärke gebildet, findet die Entweichung des Broms nach einiger Zeit statt; schneller erfolgt dieselbe beim Kochen.

§. 294. *Verbindungen mit den Basen.* Die Auflösung der Stärke in Wasser gibt mit Kalk- und Barytwasser einen Niederschlag von Stärkekalk und Stärkebaryt.

Stärkebaryt. Wird dünner Stärkekleister mit Barytwasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach einiger Zeit elastisch und sehr zähe wird. Dieser Niederschlag löst sich jedoch nach einiger Zeit wieder auf.

Stärke-Bleioxyd. 1 Theil Stärke wird in 120 bis 150 Theilen kochendem Wasser gelöst, und die Lösung mit ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theilen Ammoniak vermischt. Zu der Lösung wird eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Bleizucker gesetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Luft-freiem Wasser ausgewaschen, und bei 100° getrocknet. Nach *Payen* besteht die bei 180° getrocknete Verbindung aus 2 At. Bleioxyd und $C_{12} H_9 O_9$ (s. oben). Sie enthält:

				gefunden.
12	At.	Kohlenstoff	19,45	19,66
9	„	Wasserstoff	2,38	2,37
9	„	Sauerstoff	19,17	10,07
2	„	Bleioxyd	59,00	58,90.

Mulder hat jedoch gezeigt, dass die Stärke ($C_{12} H_{10} O_{10}$) mit einem Ueberschuss von reinem Bleioxyd auf 180° erhitzt, keinen Gewichtsverlust erleidet. Es ist daher anzunehmen, dass sich bei dem Versuche von *Payen* Wasser gebildet hat. Das Bleioxyd ersetzt also, indem es sich mit der Stärke verbindet, nicht 2 At. Wasser.

Wird eine Auflösung von Stärke mit *Boraxlösung* vermischt, so coagulirt die Masse, indem eine Verbindung von Borax gebildet wird. Wird die Stärkelösung zuvor mit etwas Essigsäure oder einer andern freien Säure vermischt, so erscheint der Niederschlag nicht, weil durch die freie Säure der Borax zerlegt wird; auch weinsaures Kali verhindert die Fällung. Nach *Vau-*

quelin soll eine kochendheisse Stärkelösung etwas phosphorsauren Kalk auflösen.

Auflösungen von *schwefelsaurem Kupferoxyd*, *schwefelsaurem Eisenoxyd*, *Chlorbaryum* und von andern Salzen geben mit der Stärkelösung keinen Niederschlag.

Verhalten der Stärke zum Gerbstoff. Wird zu einer klaren, durchsichtigen Stärkelösung eine Lösung von Gerbstoff gesetzt, so entstehen im Anfange graue Flocken, welche sich zu einer weichen Masse vereinigen. In der Wärme lösen sich die Flocken auf, und scheiden sich beim Erkalten wieder aus.

Verhalten der Salzsäure zur Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reismehl und zu westindischem Salep (Arrowroot). Wird ein Theil *Kartoffelstärke* mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theilen concentrirter Salzsäure angerührt, so bildet sich augenblicklich ein dicker, beinahe durchsichtiger Schleim, wobei ein eigenthümlicher Geruch nach Ameisensäure entwickelt wird. Wird verdünnte Salzsäure angewandt, so entsteht nach sehr kurzer Zeit ein so zäher Schleim, dass der Pistill, der zum Umrühren der Masse dient, so fest an dem Mörser klebt, dass derselbe damit in die Höhe gehoben werden kann. Zu *Waizenstärke* verhält sich die Salzsäure auf gleiche Weise. Wird dagegen zu *einem* Theil *Reismehl* $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile concentrirte Salzsäure gesetzt, so bildet sich ebenfalls unter Entwicklung eines Geruchs nach Ameisensäure ein dicker, aber unklarer Schleim, und wird verdünnte Salzsäure angewandt, so wird die Masse, je nach der Feinheit des Mehls, in 25 bis 30 Minuten erst so zähe, wie die Kartoffelstärke schon nach 3 bis 4 Minuten. Ebenso verhält sich *Arrowroot* (*Scharling*, Erdm. u. March. Journal 25; 262). *Scharling* benutzt daher die Salzsäure als Mittel, Reismehl und Arrowroot von Kartoffelstärke zu unterscheiden. Er wendet eine Salzsäure von $13\frac{1}{2}^0$ B. an. Enthält das Reismehl 20 bis 25 % Kartoffelstärke, so bildet sich schon nach 40 bis 50 Sekunden eine feste Gallerte.

§. 295. *Amyloïd.* Amyloïd nennen *S. Vogel* und *Schleiden* (Pogg. Annal. 46; 327) eine neue Pflanzensubstanz, welche das Zellenmembran von Schotia latifolia und speciosa, Hymnaea Courbaril, Alucunna urens darstellt. Es bildet mit kochendem Wasser einen Kleister, und färbt sich mit Jod schön blau. Werden die in kleine Stücke zerschnittenen Cotyledonen mit Wasser gekocht, so löst sich der grösste Theil auf, es entsteht eine Art Kleister, welcher aber, selbst bei bedeutender Verdickung, beim Abkühlen nicht gelatinirt. Die gebildete klebrige Flüssigkeit wird durch in Wasser gelöstes Jod, je nach der Menge, blassgelb bis dunkel-goldgelb gefärbt. Weingeistige Jodtinktur erzeugt eine schöne blaue Gallerte. Dieser blaue Niederschlag löst sich in reinem Wasser vollständig mit goldgelber Farbe auf, und wird daraus durch Zusatz von Schwefelsäure in braunen Flocken gefällt.

Xyloïdin.

$C_{15} H_{12} O_{12}, N O_4$.

					gefunden.	
15 At.	Kohlenstoff	37,31	36,67	37,18	37,29
12 „	Wasserstoff	4,84	4,79	5,00	4,99
16 „	Sauerstoff	52,09	52,80	52,16	52,55
1 „	Stickstoff	5,76	5,65	5,76	5,17
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Braconnot: Annal. de chimie et de phys. 52; 290.
Pelouze: Compt. rendus 7; 713.
Ballot: Annal. der Pharmaz. 45; 47.

Das Xyloïdin wurde zuerst von *Braconnot* dargestellt, und später von *Pelouze* und *Ballot* näher untersucht, und von dem letztern analysirt.

§. 296. *Bildung.* Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Pflanzenfaser (§. 274) und Stärke (§. 292. 3). Die Bildung erfolgt nach einigen Minuten.

Darstellung. Kartoffelstärke wird in einem Glasmörser nach und nach, jedoch schnell und innig, mit rauchender Salpetersäure gemischt. Bildet das Gemenge eine durchsichtige Gallerte, so wird es mit Wasser zerrieben, wodurch das Xyloïdin vollständig als grobkörniges Pulver gefällt wird. Dasselbe wird mit reinem Wasser ausgewaschen, und bei 130° getrocknet. Bei der Behandlung der Stärke mit rauchender Salpetersäure wird kein Gas entwickelt. Das erhaltene Xyloïdin beträgt dem Gewicht nach mehr, als das angewandte Stärkemehl.

§. 297. *Eigenschaften.* Das Xyloïdin ist weiss, pulverförmig, völlig geschmacklos, und röthet nicht Lakmus. In kochendem Wasser erweicht es und backt zusammen, ohne sich aufzulösen; auch im Weingeist ist es unlöslich.

Zersetzungen. 1) Das Xyloïdin schmilzt beim Erhitzen auf einem Kartenblatt, und verkohlt sich bei einer Temperatur, welche auf das Kartenblatt nicht einwirkt. Es ist leicht entzündlich, und verbrennt, auf 180° erhitzt, ohne Rückstand. Bei der trockenen Destillation bleibt ungefähr $\frac{1}{8}$ schwer verbrennliche Kohle zurück, während ein Essigsäure-haltiges Liquidum übergeht *(Pelouze)*.

2) Wird Xyloïdin in concentrirter Salpetersäure gelöst, und die Lösung einige Zeit stehen gelassen, oder wird die Lösung der Stärke in rauchender Salpetersäure in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, so nimmt dieselbe nach und nach die Farbe von einem Gemenge von Salpetersäure und Stickoxyd an. Nach einigen Tagen schlägt Wasser aus der sauren Flüssig-

keit kein Xyloïdin mehr nieder; dasselbe ist vollständig zerstört und in eine neue Säure umgewandelt, welche nach dem Verdampfen in Gestalt einer weissen, festen, unkrystallinischen, zerfliesslichen Masse zurückbleibt, deren Gewicht das der angewandten Stärke übertrifft. Bei dieser Zersetzung bildet sich weder Kleesäure, noch Kohlensäure. Wird das Gemenge von Stärke und concentrirter Salpetersäure bis zum Kochen erhitzt, so findet sogleich die Bildung der neuen Säure statt. Sie ist Stickstoff-frei und wesentlich verschieden von der Zuckersäure. Bei mässiger Wärme wird sie in eine neue Säure umgewandelt; diese ist schwarz und wird durch Salpetersäure wieder in die frühere Säure zurückgeführt. Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt sie sich, ohne Bildung von Kohlensäure, in Kleesäure.

3) Brom wirkt nicht auf das Xyloïdin; Jod färbt es gelb, und scheint sich mit ihm zu verbinden *(Pelouze).*

4) Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Schwärzung aufgelöst. Die Lösung gibt beim Vermischen mit Wasser keinen Niederschlag. Wird aber die Schwefelsäure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, so löst sie selbst beim Kochen kein Xyloïdin auf. In Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich, und wird durch Wasser aus der salzsauren Lösung unverändert präcipitirt. Von den organischen Säuren wird das Xyloïdin von der Essigsäure gelöst; die Lösung lässt sich als Firniss benutzen *(Pelouze).*

5) Nach *Pelouze* wird das Xyloïdin von Alkalien nicht angegriffen. Nach *Ballot* zerfällt das Xyloïdin mit verdünnten Alkalien behandelt, in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil.

Der im Kali nicht lösliche Theil ist nach vollständigem Auswaschen mit Wasser weiss und pulverig, und enthält in 100 Theilen:

		1.	2.
Kohlenstoff	37,27	(36,27	36,63 von einer 2ten Bereitung).
Wasserstoff	4,65	4,39	4,44.

C : H = 12 : 18.

Wird der *in Kali gelöste Theil* durch Essigsäure präcipitirt, und der erhaltene weisse, flockige Niederschlag mit Essigsäure ausgewaschen, so enthält derselbe in 100 Theilen:

Kohlenstoff	37,79	38,23.
Wasserstoff	4,99	4,89.

Wird Papier so lange in concentrirte Salpetersäure getaucht, bis es davon durchdrungen ist, was in einigen Minuten erfolgt, dann herausgenommen und in Wasser ausgewaschen, so wird eine Art Pergament erhalten, welches ganz undurchdringlich für Feuchtigkeit ist, und sehr leicht verbrennt. Ebenso verhält sich Baumwollen- und Leinwandzeug; es bildet sich Xyloïdin, welches diese Zeuge bedeckt. *Pelouze* hat vorgeschlagen, solche Papiere zu Patronen zu benutzen.

Moosstärke.

Lichenstärke; Lichenin.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Atomgewicht H = 1 . 162. O = 100 . 2025.

			gefunden.	
12 At. Kohlenstoff	44,44	44,71	45,15	
10 „ Wasserstoff	6,18	6,26	6,34	(*Mulder*).
10 „ Sauerstoff	49,38	49,03	48,53	
	100,00	100,00	100,00.	

Guerin-Varry: Annal. der Pharmaz. 13; 71.
Berzelius: dessen Lehrbuch.
Payen: Annal. de chimie et de phys. 1837. Juli. (225).
Mulder: Bulletin de Neerland. 1838. 41.

Die Moosstärke wurde zuerst von *Berzelius* dargestellt. *Guerin-Varry* analysirte sie zuerst und gab für ihre Zusammensetzung die Formel $C_{10}\ H_{11}\ O_{10}$. *Payen*, welcher sie später analysirte, gab für die bei 180° getrocknete Moosstärke die Formel $C_{12}\ H_9\ O_9$. *Mulder* zeigte jedoch, dass sie wie die gewöhnliche Stärke zusammengesetzt, und vollkommen ausgetrocknet auch bei 120° der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ entspricht.

§. 298. *Vorkommen.* Im isländischen Moos (Cetraria islandica), in Lichen plicatus, Lichen barbatus und andern Lichenarten neben kleinen Mengen Inulin. Jedoch ist es noch zweifelhaft, ob die Moosstärke schon in den Pflanzen vorkomme, oder ob sie nicht erst durch Behandlung derselben mit kochendem Wasser aus einem Stoff gebildet werde, welcher nebst der Cellulose die Hauptmasse dieser Moosarten darstellt. Wenigstens scheint die Moosstärke nicht in den Zellen, wie die gewöhnliche Stärke, abgelagert zu sein. Es finden sich zwar in den Pflanzen kleine Kügelchen, aber bei weitem nicht, nach den Beobachtungen von *Mayen*, in so grosser Menge, als der Quantität Stärke entspricht, welche durch Auskochen des Mooses erhalten wird. Vielleicht entsteht die Moosstärke unmittelbar aus Cellulose.

§. 299. *Darstellung.* Nach *Berzelius* wird die Moosstärke

auf folgende Weise gewonnen: Das isländische Moos wird fein zerhackt und jedes Pfund mit 18 Pfund Wasser übergossen, worin zuvor 2 Loth kohlensaures Kali aufgelöst worden sind. Das Gemenge wird unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen; der Zusatz des Alkalis hat den Zweck, einen in Wasser fast unlöslichen, bittern, braunen Stoff aufzulösen. Hierauf wird das Moos so lange auf Leinwand mit kaltem Wasser ausgewaschen, als dieses noch bitter und alkalisch reagirt. Das so behandelte Moos wird hierauf und ohne vorhergegangenes Auspressen, mit so viel Wasser ausgekocht, dass auf jedes Pfund des erstern 9 Pfund vom letztern kommen, und wenn noch 6 Pfund Wasser übrig sind, kochend heiss colirt und das Unaufgelöste ausgepresst. Die durchgelaufene Flüssigkeit ist klar und farblos; sie bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut, und gesteht zuletzt zu einer Gallert-artigen, jedoch nicht Kleister-ähnlichen Masse, welche auf einem leinenen Tuche oder auf Löschpapier getrocknet wird. Die trockene Masse besitzt eine schwarze Farbe, ist hart, spröde, geschmacklos und quillt, mit reinem Wasser übergossen, zu einer schleimigen, durchsichtigen Gallerte an. Um sie zu reinigen, wird sie in kochendem Wasser gelöst, und aus der klaren, filtrirten Lösung die Moosstärke durch Weingeist gefällt und getrocknet.

§. 300. *Eigenschaften.* Die Moosstärke ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und in Weingeist und Aether unlöslich. Wird sie mit kochendem Wasser übergossen, so quillt sie in ihrem reinen Zustande zu einer farblosen Gelee an. Sie ist ganz ohne Geschmack, besitzt aber einen eigenthümlichen Moosgeruch.

Umwandlungen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Moosstärke durch verdünnte Säuren, ähnlich wie gewöhnliche Stärke, in Zucker übergehen kann. Wird die wässerige Lösung der Moosstärke längere Zeit gekocht, so verliert sie das Vermögen, zu gelatiniren, vollständig.

Zersetzungen. 1) In höherer Temperatur und bei der trockenen Destillation verhält sich die Moosstärke wie gewöhnliche Stärke.

2) Salpetersäure verwandelt die Moosstärke nach langer Einwirkung in Zuckersäure und Kleesäure. Chlor in eine warme concentrirte Lösung derselben geleitet, nimmt ihm die Fähigkeit, zu gelatiniren.

§. 301. *Verbindungen. Jod* färbt die Moosstärke gelblich. Wird eine weingeistige Lösung von Jod mit einer warmen Lösung von Moosstärke vermischt, so entsteht anfangs ein Niederschlag, welcher sich aber wieder zu einer grün-braunen Flüssig-

keit löst, welche selbst nach 24 Stunden kaum einen Stich ins Blaue zeigt.

Wird nach *Mulder* ein schwaches Dekokt von isländischem Moos durch Jod gefärbt, so bilden sich nach einiger Zeit 2 Schichten, eine untere gelbe, und eine obere blaue, woraus hervorgeht, dass etwas gewöhnliche Stärke zugegen ist.

Die *Alkalien* verbinden sich leicht mit der Moosstärke. Die wässerige Lösung wird durch *basisch essigsaures Bleioxyd*, *Gerbstoff-* und *Boraxlösung* gefällt. *Baryt-* und *Kalkwasser* bringen keinen Niederschlag hervor.

Verschiedene Moosarten enthalten verschiedene Arten Stärke. Durch Auskochen von Lichen fastiginatus wird eine Lösung erhalten, welche sich beim Abdampfen mit einer Haut überzieht, aber beim Abkühlen nicht zu einer Gallerte gesteht. Lichen fraxineus enthält eine ähnliche Stärke. Beide werden durch Gerbstoff nicht gefällt. (*Mulder* physiol. Chemie 225.)

Wahrscheinlich ist es jedoch, dass sowohl die Stärke des isländischen Mooses, als die andern Flechten zum Pflanzenschleim gerechnet werden müssen.

Dextrin.

Stärkegummi. Leiocome.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Atomgewicht: H = 1 . 1062. O = 100 . 2025.

100 Theile C 44,44 H 7,16 O 49,39 bei 100° getrocknet.

Biot und *Persoz*: Pogg. Annal. 32; 160.

Payen: Erdm. Journal 14; 61.

Mulder: physiolog. Chemie 232.

Das Dextrin war unter dem Namen Stärkegummi schon längere Zeit bekannt. *Biot* und *Persoz* zeigten aber, dass es verschieden von Gummi ist, und als eine eigenthümliche organische Verbindung zu betrachten ist.

§. 302. *Vorkommen und Bildung.* Nach *Mulder* enthalten fast alle Pflanzen in ihren Säften Dextrin, welches gewöhnlich für Gummi gehalten wird, und er vermuthet, dass dasselbe aus der Cellulose, unter dem Einflusse von Diastase oder einer ähnlichen Substanz, gebildet werde, und dann weiter in Amylum und Zucker übergehe, wie umgekehrt die Zellenmembran aus dem Dextrin entstehe (§. 270).

Nach *Mulder* entsteht das Dextrin zuerst in den äussersten Wurzelspitzen der Pflanzen, und bildet, indem es sich organisirt, die Zellen, die sich immer mehr an einander reihen. Nach *Mitscherlich* (Lehrbuch 368) enthalten die Samen der Ge-

treidearten weder Dextrin, noch Zucker. Im Magen wird die Stärke in Dextrin und Zucker umgewandelt, und diese lassen sich in den Venen des Darmkanals und in dem Blute, bis es in die Lungen tritt, nachweisen, aber nicht in dem Blute, was aus der Lunge kömmt.

Dass die Cellulose durch Einwirkung der Schwefelsäure, und die Stärke durch Erhitzen, durch Diastase und verdünnte Säuren in Dextrin übergehen, ist bereits §§. 273 und 291 angegeben (man vergleiche ferner §. 218).

§. 303. *Darstellung.* 1) Stärke wird vorsichtig auf 150° entweder in einem flachen Kessel mit doppeltem Boden, dessen Zwischenraum mit heissem Oel gefüllt ist, und unter beständigem Umrühren, oder in warmem Luftzuge bis zur Dextrinbildung erhitzt.

2) 1000 Theile Stärke werden mit 2 Theilen Salpetersäure, welche mit 300 Theilen Wasser verdünnt worden ist, so gleichförmig als möglich vermischt. Die erhaltene Masse wird zuerst an der Luft getrocknet, und dann so lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis sie sich vollständig in Wasser löst.

3) 100 Theile Stärke werden mit 200 Theilen Wasser, zu welchen 2—4 Theile Schwefelsäure gesetzt wurden, bei einer Temperatur von 80—90° digerirt. Ist die Dextrinbildung beendigt, so wird die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt entfernt; die erhaltene Lösung wird etwas verdunstet und dann mit Alkohol vermischt, wodurch das Dextrin grösstentheils gefällt wird, während der gebildete Stärkezucker gelöst bleibt.

4) Ein Gemenge von 100 Theilen Stärke mit 5—8 Theilen Gerstenmalz wird zuerst mit lauem Wasser gleichförmig angerührt und dann so lange in einer Wärme von 60—70° digerirt, bis Jod nicht mehr auf Stärke reagirt. Sodann wird die Flüssigkeit rasch bis zum Kochen erhitzt, wodurch die Wirksamkeit der Diastase auf das Malz zerstört wird. Der gleichzeitig gebildete Stärkezucker kann entweder durch Weingeist entfernt oder durch Gährung zerstört werden. Statt Malz kann auch reine Diastase in geringer Menge angewandt werden.

§. 304. *Eigenschaften.* Im reinsten Zustande ist das Dextrin eine farblose, unkrystallisirbare Masse, welche im Aeussern sehr dem arabischen Gummi gleicht; gewöhnlich ist es aber etwas gefärbt. Es löst sich in Wasser leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf; es ist ferner löslich in Weingeist von 30 Prozent; dagegen unlöslich in 80prozentigem. Je weniger Wasser daher der Weingeist enthält, desto schwieriger löst sich das Dextrin. Unter allen bekannten organischen Verbindungen besitzt die

wässerige Lösung des Dextrins am stärksten das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken. Wegen dieser Eigenschaft hat es auch den Namen Dextrin erhalten. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Dextrin auch vom Gummi, welches kein Rotationsvermögen besitzt. Das Ablenkungsvermögen des Dextrins findet sich bei den Zuckerarten angegeben.

§. 305. *Umwandlungen und Zersetzungen.* 1) Das Dextrin geht, wie das Inulin, äusserst leicht unter dem Einfluss des Diastas und verdünnter Säuren in Zucker über. Das Dextrin ist das Mittelglied zwischen Stärke und Stärkezucker.

	1 At.	Dextrin	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
+	2 „	Wasser	$H_2\ O_2$
=	1 „	Stärkezucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

2) In einer höhern Temperatur verhält sich das Dextrin, wie die Stärke und gibt bei der trockenen Destillation die gleichen Produkte.

3) Wird das Dextrin mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich Kleesäure und wahrscheinlich Zuckersäure, aber keine Schleimsäure, wodurch es sich ebenfalls von Gummi unterscheidet.

Das Verhalten der Dextrinlösung zu Kupferoxydsalzen und Kali ist nach den Zuckerarten mitgetheilt. Es reducirt das Oxyd zu Oxydul.

§. 306. *Verbindungen. Dextrin-Baryt.* Wird zu einer mit Holzgeist vermischten concentrirten wässerigen Dextrinlösung eine Lösung von reinem Baryt in Holzgeist gesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Dextrin-Baryt *(Payen).*

Dextrin-Bleioxyd. Eine wässerige Lösung des Dextrins gibt weder mit neutralem, noch basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Wird aber die Dextrinlösung mit Ammoniak vermischt, so entseht mit basisch essigsaurem Bleioxyd ein starker weisser Niederschlag von Dextrin-Bleioxyd. *Payen* hat die bei 180⁰ getrocknete Verbindung analysirt, und folgende Resultate erhalten:

				gefunden.
12	At.	Kohlenstoff	19,45	19,2
9	„	Wasserstoff	2,38	2,4
9	„	Sauerstoff	19,17	19,3
2	„	Bleioxyd	59,00	59,1.

Ohne Zweifel aber hatte sich das Dextrin bei einer Temperatur von 180⁰ zersetzt; seine Formel ist wahrscheinlich in der Bleiverbindung $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

§. 307. *Anwendung des Dextrins.* Die concentrirte Auflösung des Dextrins wird, statt Gummi, als Verdickungsmittel beim Aufdruck und Gummiren der Farben in den Cattundruckereien etc. angewandt. In neuerer Zeit dient es zur Darstellung von Dextrin-Bandagen, welche zum Heilen von Knochenbrüchen angewandt werden; dieselben legen sich fest an, und können durch Aufweichen mit warmem Wasser wieder leicht entfernt werden.

Das Dextrin ist der nährende Bestandtheil des Bier (s. Bierbrauerei); auch wird es in der Heilkunde angewandt. Im Handel kommt es entweder trocken oder in aufgelöster Form vor. Zur Darstellung im Grossen eignet sich am besten die zweite Methode. Das so erhaltene Dextrin kommt im Handel unter dem Namen *Leiocome* vor.

Gummi und Pflanzenschleim.

Arabin, Prunin, Cerasin, Tragantin, Bassorin etc.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Atomgewicht H = 1 . 162 O = 100 . 2025.

100 Theile C 44,44 H 7,16 O 49,59.

Berzelius: Annal. de Chimie et de physiq. 95; 248.

Guerin-Varry: ibid. 49; 248.

Mulder: Erdm. u. March. Journal 16; 244.

Peligot: ibid. 14; 457.

Braconnot: Archiv für Pharmaz. 31; 110.

Schmidt: Annal. der Pharmaz. 51; 29.

§. 308. Unter Gummi und Pflanzenschleim werden zwei nähere Bestandtheile des Pflanzenreichs verstanden, von denen das erstere sich vollständig in Wasser zu einer dicklichen Flüssigkeit auflöst, während der letztere, mit kaltem Wasser übergossen, zu einer dicken Masse aufquillt und sein Volumen sehr bedeutend vermehrt, jedoch ohne sich wirklich zu lösen. *Guerin-Varry* theilt den Pflanzenschleim ein in *Bassorin* und in *Cerasin.* Das erstere hat seinen Prototyp im Bassora-Gummi und soll der Formel $C_{10}\ H_{11}\ O_{11}$ entsprechen, während das Cerasin in dem von den Prunusarten vorkommenden Gummi enthalten sein soll. Die Verschiedenheit beider Arten von Pflanzenschleim soll darin bestehen, dass 1) das Cerasin, mit Wasser längere Zeit geschüttelt, sich in gewöhnliches Gummi verwandle, und das Bassorin mit Salpetersäure behandelt, mehr Schleimsäure gebe. *Mulder* analysirte den Schleim von Lichen Carragheen, ferner den Quitten-, Leimsamen- und Althäschleim, und glaubte aus den Resultaten annehmen zu können, dass sich der Pflanzenschleim vom Gummi durch 1 At. Wasserstoff, was der erstere mehr enthalte, unterscheide, überhaupt dass der Pflanzenschleim nicht mit Gummi, sondern mit Pektin isomer sei. *L. Gmelin* (dessen Handbuch der theoretischen Chemie 2; 778) hat gefunden, dass der Pflanzenschleim von Tragantgummi mit Wasser und etwas Salzsäure

digerirt, sich, mit Zurücklassung von etwas Stärkmehl, in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auflöse. Das Filtrat gab mit kleesaurem Kali einen bedeutenden Niederschlag von kleesaurem Kalk; Weingeist fällte dicke Flocken, welche sich vollständig in Wasser lösten; die Lösung gab mit Barytwasser und Bleiessig einen Niederschlag. *Biltz* fand, dass das Gummi der Syringa vulgaris sich durch Hinzufügen von Kalkwasser in eine Gallerte verwandle, welche ganz dem Pflanzenschleim gleiche. Schon früher fand *Buchholz*, dass Tragentschleim durch ½stündiges Kochen in gewöhnliches Gummi verwandelt werde. *L. Gmelin* sprach daher die Vermuthung aus, dass der Pflanzenschleim eine Verbindung von Gummi mit Kalk, dem etwas Stärkmehl beigemengt, sein könne. Auch *Raspail* hält den Pflanzenschleim für ein Gemenge von Gummi mit salzigen Stoffen.

Die neuesten Untersuchungen von *Braconnot* und namentlich die von *Schmidt*, welche den Schleim sehr vieler Pflanzen- und Pflanzenstoffe analysirten, haben die Vermuthung *Gmelins* vollkommen bestätigt. Nach *Schmidt* sind die Pflanzenschleime nichts anderes als Verbindungen von Gummi mit Kalksalzen (phosphorsaurem Kalk); und die Verschiedenheit derselben ist von der Quantität dieser Salze abhängig, welche sich mit dem Gummi verbunden haben; nach ihm bilden die Schleime den Uebergang zu der Pflanzenfaser.

Wird der Schleim als eine eigenthümliche organische Verbindung betrachtet, so würde sich derselbe zum Gummi, wie die Stärke zum Dextrin, verhalten; Gummi wäre dann das Mittelglied zwischen Schleim und Zucker.

Stärke, Dextrin, Zucker.
Schleim, Gummi, Zucker,

§. 309. *Vorkommen und Bildung.* Das Gummi ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, und es bildet sich wahrscheinlich in den Pflanzenzellen, deren Wände die wässerige Lösung durchdringt, und sich in den Intercellular-Räumen ansammelt. In mehreren Pflanzen findet es sich in solcher Menge, dass es, wenn die Rinde derselben berstet, freiwillig ausfliesst, und auf derselben zu gelben tropfenförmigen Massen eintrocknet, so in verschiedenen Species von Acacia und Prunus. Auch der Pflanzenschleim findet sich allgemein im Pflanzenreiche, und manche Pflanzentheile enthalten ihn in solcher Menge, dass, wenn sie mit kochendem Wasser übergossen werden, eine dicke schleimige Masse erhalten wird; so in dem Bockshornsamen (Trigonella Foenum graecum), dem Flöhsamen (Plantago Psyllium), dem Leimsamen (Linum usitatissimum), in den Quittenkörnern (Pyrus Cydonia), im Tragant- und Kirschgummi, in den Knollenwurzeln verschiedener Orchisarten (Salep), in den Malven, Eibischwurzeln etc.

§. 310. *Darstellung.* 1) Um das *Gummi* in reinem Zustande zu erhalten, werden die sogenannten schleimigen Pflanzen zuerst mit kochendem Weingeist ausgezogen, dann mit kaltem Wasser behandelt, welches das Gummi löst, und die Stärke und den Pflanzenschleim zurücklässt. Die Lösung des Gummis wird abgedampft, und aus der concentrirten Flüssigkeit das Gummi durch Weingeist gefällt und getrocknet. 2) *Aus dem Pflanzenschleim.* Derselbe wird mit heissem Wasser übergossen, und der aufgequollene Schleim so lange mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure digerirt, bis er vollkommen flüssig geworden. Die Lösung wird filtrirt, und aus dem Filtrat das Gummi durch Weingeist gefällt. (Ein Theil des Gummis geht durch die Einwirkung der Säure in Zucker über, welcher aber in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt.)

Der *Pflanzenschleim* wird am leichtesten erhalten, indem Leinsamen oder Tragantgummi mit 1000 bis 1200 Theilen kaltem Wasser übergossen und dasselbe 24 Stunden darüber stehen gelassen wird. Die aufgequollene schleimige Masse wird vom Ungelösten abgegossen. In dem aufgequollenen Zustand stellt der Pflanzenschleim eine farblose, durchsichtige Gallerte dar, welche zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet, geschmack- und geruchlos ist, und mit Wasser abermals aufquillt.

§. 311. *Eigenschaften.* Das Gummi zeichnet sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus: Es besitzt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren, ist durchscheinend, auch durchsichtig, klar, farblos (bisweilen durch fremde Stoffe gefärbt), besitzt einen glasigen Bruch, keinen Geruch und einen faden Geschmack. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich, und bildet eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, die bei einem gewissen Grade der Concentration dickfliessend und klebrig ist, und Mucilago genannt wird. Die Schleimigkeit ist Ursache, dass sich fein vertheilte Stoffe aus der Lösung nicht sogleich absetzen; wesshalb auch Gummi zur Bereitung der künstlichen Oelmilch (Emulsionen) angewandt wird; ebenso verhindert sie die Fällung des gerbstoffsauren Eisenoxyds aus der Tinte; ferner die Krystallisation des Zuckers und leicht auflöslicher Salze. Es ist unauflöslich in Weingeist und Aether; besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,31 bis 1,48; und hat nicht das Vermögen den polarisirten Lichtstrahl abzulenken, wodurch es sich wesentlich von Dextrin unterscheidet *).

*) 1) Das *arabische* oder *Senegalgummi*, welches aus verschiedenen Acacienarten in Ober-Aegypten und am Senegal ausfliesst, und an der Luft erhärtet, kann als chemisch reines Gummi angesehen werden. *Berzelius* analysirte

§. 312. *Umwandlungen und Zersetzungen.* 1) Durch Einwirkung von verdünnten Säuren, und wahrscheinlich auch unter Mitwirkung der Diastase geht das Gummi und der Pflanzenschleim sehr leicht in Zucker über.

	1 At.	Gummi	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
+	2 ,,	Wasser	$H_2\ O_2$
=	1 ,,	Zucker	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

2) Bei der trockenen Destillation, sowohl für sich als mit Kalk, verhält sich das Gummi, wie die Stärke.

3) Salpetersäure zersetzt das Gummi unter Bildung von Kohlensäure und Schleimsäure, deren Quantität 0,14 bis 0,26 vom Gewicht des Gummis beträgt. Zugleich bildet sich auch Kleesäure (§. 228). Durch die Bildung der Schleimsäure unterscheidet

---

das bei 100° getrocknete arabische Gummi, und berechnete aus seinen Resultaten die Formel $C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$; nämlich:

			gefunden.
12 At. Kohlenstoff	72	42,10	42,68
11 ,, Wasserstoff	11	6,45	6,37
11 ,, Sauerstoff	88	51,47	50,91
	171	100,00	100,00.

Später hat *Peligot* die Bleiverbindung des Gummis untersucht, und gefunden, dass dieselbe, bei 180° getrocknet, aus Bleioxyd + $C_{12}\ H_9\ H_9$ bestehe. Nach *Mulder* wird aber das Gummi bei dieser Temperatur zersetzt. Das bei 160° getrocknete Gummi hatte einen brandigen Geruch und bestand aus C 46,11 H 6,06 O 47,83. *Mulder* analysirte das bei 130° getrocknete arabische, Senegal- und Java-Gummi, und erhielt Resultate, welche mit der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ übereinstimmten.

	Arabisches Gummi.	Senegal-Gummi.	Java-Gummi.
Kohlenstoff	45,10	44,92	45,22
Wasserstoff	6,10	6,09	6,09
Sauerstoff	48,80	48,99	48,79
	100,00	100,00	100,00.

Sowohl *Berzelius* als *Mulder* fanden, dass das Gummi auch in der Verbindung mit Bleioxyd der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ entspreche.

2) *Tragant. Bassorin.* Der Tragant ist zuerst von *Guerin-Varry* untersucht worden. Nach *Schmidt* enthält derselbe eine nicht unbedeutende Menge Stärkmehl. Wird der Tragant mit Wasser übergossen, so quillt er sehr bedeutend auf; er ist weiss, durchscheinend und äusserst zähe. *Schmidt* analysirte den natürlichen Tragant (1), ferner den durch Schütteln des Schleims mit Weingeist und etwas Salzsäure gereinigten (2), so wie das

sich das Gummi von der Stärke und dem Dextrin, welche bei gleicher Behandlung Zuckersäure geben.

Eine Auflösung von Gummi gibt, mit Kupferoxydsalzen und Kali zusammengebracht, einen in alkalischem Wasser unlöslichen Niederschlag von Gummi-Kupferoxyd, welches auch in der Wärme keine Reduction erleidet, wodurch es sich wesentlich von dem Dextrin unterscheidet.

4) Nach *Liebig* wirkt trockenes Chlor nicht auf Gummi ein (Pogg. Annal. 15; 570). Nach *Simonin* (Annal. de chimie et de phys. 50; 319) wird das Gummi durch eine lang fortgesetzte Wirkung des Chlorgases zerstört, und in eine eigenthümliche, nicht krystallisirbare Säure verwandelt, vielleicht wie *Berzelius* vermuthet, ein Gemenge von Aepfelsäure und Gummi. Nach

---

Gummi, welches durch Digestion des Schleims mit verdünnter Säure erhalten wurde, nachdem die Substanzen bei 120⁰ getrocknet waren (3). Die Resultate sind:

	1.	2.		3.	
Kohlenstoff	45,63	45,33	45,10	44,68	44,57
Wasserstoff	6,00	6,16	6,27	6,27	6,22
Sauerstoff	48,37	48,51	48,63	49,05	49,21
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mulder analysirte den Tragantschleim in seiner Verbindung mit Bleioxyd, und berechnete aus seinen Resultaten folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	45,14	45,10	44,80	44,78
Wasserstoff	5,35	5,10	5,30	5,21
Sauerstoff	49,51	49,80	49,90	50,01
	100,00	100,00	100,00	100,00.

5) *Kirschgummi. Cerasin.* Schwitzt aus den Kirsch- und Pflaumenbäumen in bedeutender Menge aus, und besteht aus wirklichem, in Wasser löslichem Gummi und aus sogenanntem, nur aufquellendem Schleim. Unter dem Microscope werden keine Stärkmehlkörner wahrgenommen. Um es zu reinigen, wird es mit heissem destillirtem Wasser übergossen, und der erhaltene Schleim durch Leinwand gepresst, wobei die Unreinigkeiten im Tuche zurückbleiben. Der Schleim wird durch verdünnte Säure sehr leicht in Gummi verwandelt. Dasselbe besteht nach *Schmidt*, bei 120⁰ getrocknet, aus:

Kohlenstoff	44,72	44,55
Wasserstoff	6,21	6,33
Sauerstoff	49,07	49,12
	100,00	100,00.

4) *Salep.* Die Knollen mehrerer Orchideen, namentlich Orchis mascula, militaris etc. liefern nach ihrer vollständigen Entwicklung den Salep. Der-

Vauquelin soll durch Einwirkung von Chlorgas auf eine Gummilösung Citronensäure gebildet werden.

§. 313. *Verbindungen.* Das Gummi verbindet sich leicht mit den Basen. *Gummi-Kali* wird erhalten, wenn eine concentrirte Auflösung von Gummi mit einer Lösung von reinem Kali vermischt wird. Die Masse gesteht zuerst, löst sich aber wieder vollständig auf. Wird zu dieser Lösung Weingeist gesetzt, so scheidet sich das Gummi-Kali aus, während das überschüssige Kali gelöst bleibt. Das Gummi-Kali ist in Wasser löslich. Mit den übrigen Alkalien und mit den Enden gibt das Gummi eben-

---

selbe enthält nach *Schmidt* Stärkmehl. Das Saleppulver quillt, mit Wasser übergossen, sehr bedeutend auf. Durch Digestion mit ein wenig Säure verwandelt es sich in Gummi. Nach *Schmidt* ist der Salepschleim die zarte, noch mit Wasser aufquellende Zellenmembran, die sich später vollständig in Holzfaser verwandelt. *Schmidt* analysirte dreijährige Knollen (1), dann die durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten (2), so wie das Gummi, welches durch Digestion mit verdünnter Salzsäure erhalten wurde (3).

	1. bei 110° getrocknet.		2. bei 130° getrocknet.		3. bei 120° getrocknet.	
Kohlenstoff	45,17	44,96	47,20	47,28	44,68	44,57
Wasserstoff	6,54	6,32	6,10	5,94	6,27	6,24
Sauerstoff	48,49	48,72	46,70	46,78	49,05	49,19
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

5) *Quittenschleim.* Die Samenhüllen von Cydonia vulgaris werden, nach den Beobachtungen von *Schmidt*, von mehreren Lagen fast cylindrischer, gegen die Oberfläche des Samens senkrechter, Zellen nach Aussen hin bedeckt, die mit einem dicken Schleim erfüllt sind, und beim Zusammenbringen mit Wasser durch Endosmose stark anschwellen, die Wandung der Zelle, die ebenfalls mit Wasser aufquillt, ausdehnen, sprengen, und so lange Wasser anziehen, bis die Conturen unter dem Microscope nicht mehr erkannt werden können. Der Quittenschleim wurde von *Schmidt* und früher von *Mulder* analysirt.

	Schmidt. bei 100° getrocknet.		*Mulder.*
Kohlenstoff	45,05	45,30	45,43
Wasserstoff	6,15	6,22	5,12
Sauerstoff	48,81	48,48	49,15
	100,00	100,00	100,00.

6) *Flöhsamenschleim.* Wie bei dem Quittensamen bestehen die äussersten Zellen der Epidermis des Flöhsamens aus dünnwandigen, auf der Oberfläche desselben senkrechten Zellen, welche mit Wasser angefeuchtet, ungemein aufschwellen, und in dem Verhältniss, als sie Wasser aufnehmen,

falls in Wasser lösliche Verbindungen, welche aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt werden. *Gummi-Kupferoxyd* wird er erhalten, wenn die Auflösung von Gummi-Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt wird. Wird eine Gummiauflösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag von *Gummi-Bleioxyd*, welcher sich nach dem Trocknen leicht pulvern lässt. Diese Verbindung soll nach *Peligot* aus 2 Pl O + C_{12} H_9 O_9, bei 180° getrocknet, bestehen (s. oben).

---

immer mehr unter dem Microscope verschwinden. *Schmidt* hat den Schleim erhalten, indem er die Samen mit kaltem Wasser geschüttelt, den klaren Schleim durch Flanell colirte, und nach dem Verdunsten mit Weingeist präcipirte. Der bei 110° getrocknete Schleim bestand aus C 45,33 H 6,24 O 48,43.

Der Flöhsamenschleim verwandelt sich äusserst leicht in Gummi und Zucker. Wird der Schleim nur 10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so befindet sich in der Lösung Gummi, Zucker und schwefelsaurer Kalk *(Schmidt)*.

7) *Leinsamenschleim.* Es sind ebenfalls die ersten Zellenlagen der Leinsamenepidermis, welche den Schleim enthalten. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure geht er ebenfalls sehr schnell in Gummi und Zucker über. Auf gleiche Weise, wie der Flöhsamenschleim dargestellt, besteht derselbe, bei 110° getrocknet, aus:

	Schmidt.		*Mulder.*
Kohlenstoff	44,77	44,97	45,93
Wasserstoff	6,21	6,23	5,23
Sauerstoff	49,02	48,77	48,84
	100,00	100,00	100,00.

Nach *Braconnot* enthält der Flöhsamen 10 Mal so viel Schleim, als der Leinsamen.

8) *Althäawurzelschleim.* Die dünnwandigen Zellen der Eibischwurzeln sind ganz mit Stärkekörnern erfüllt, welche, wie *Schmidt* vermuthet, von dem Schleim umgeben sind. *Schmidt* stellte den Schleim wie den vorigen dar, und trocknete ihn bei 120°. Den Althäaschleim hat auch *Mulder* analysirt, den er durch Auskochen der Wurzeln mit Wasser darstellte.

	Schmidt.		*Mulder.*
Kohlenstoff	44,88	44,70	46,90
Wasserstoff	6,29	6,25	4,96
Sauerstoff	48,83	49,05	49,04
	100,00	100,00	100,00.

Wie in den Althäawurzeln sind in den Symphytumwurzeln die Zellen mit Stärke und Schleim erfüllt.

Nach *Mulder* enthält die Bleiverbindung: des Quittenschleims 57,83 %, des Leimsamenschleims 59,77, des Althäaschleims 75,4, des Schleims von Symphytum 63,02, und von Salepschleim 55,51 % Bleioxyd.

Das *arabische Gummi* zeichnet sich ferner dadurch aus, dass es mit einer Auflösung von kiselsaurem Kali eine unauflösliche, aus Gummi, Kali und Kieselerde bestehende Verbindung gibt, während eine Verbindung von Gummi mit Kali in der Auflösung bleibt. Auch wird dasselbe, wie die Stärke, von einer Boraxlösung coagulirt; das Gleiche erfolgt auch, wenn eine Gummilösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt wird. Diese Niederschläge lösen sich in freier Säure; auch salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit Gummilösung einen Niederschlag.

Der *in Wasser lösliche Theil des Kirschgummi* gibt mit Wasser eine weniger schleimige Flüssigkeit, wie das Acaciengummi, und wird weder von kieselsaurem Kali, noch schwefelsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Dagegen gibt es mit doppelt Chlorzinn eine weisse, unlösliche Gallerte.

Der *Schleim von Tragant* gibt mit basisch essigsaurem Bleioxyd, mit Chlorzinn und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen Niederschlag; ebenso verhält sich der *Leimsamenschleim* und *Quittenschleim;* kieselsaures Kali, Borax, schwefelsaures Eisenoxyd und Galläpfelinfusion zeigen keine Wirkung. Die meisten Schleime enthalten in ihrem natür-

---

9) *Knorpeltanggallerte.* Der Knorpeltang (Sphärococcus crispus *Agardt*) bildet ein Gewebe gleichförmiger Zellen, deren Wände nach *Schmidt* von dem Inhalt nicht wesentlich zu differiren scheinen. Die ganze Alge quillt, mit Wasser übergossen, auf, und der Schleim lässt sich leicht durch Auspressen und Behandeln mit Weingeist und ein wenig Salzsäure reinigen. Er gleicht ganz den übrigen Schleimen und besteht, bei 100° getrocknet, aus:

Kohlenstoff	44,70	44,86
Wasserstoff	6,29	6,25
Sauerstoff	49,01	48,89
	100,00	100,00.

Fast sämmtliche Algen bestehen grösstentheils aus Schleim, welcher nach einigen Versuche von *Schmidt* von gleicher Natur ist, und durch Behandeln mit Säure immer in Gummi und Zucker übergeht.

Den Schleim von *Lichen Carragheen* fand *Mulder* zusammengesetzt aus C 45,17 H 4,88 O 49,95.

Die Früchte mehrerer Labiaten, namentlich Salviarten, enthalten in den äussern Zellenlagen der Epidermis nach *Schmidt* viel Schleim. So sind die Zellen des Epicarpiums der Salvia verticillata und hispanica mit einem Gallertartigen Inhalt erfüllt, welcher, mit Wasser in Berührung gebracht, dasselbe durch Endosmose so begierig aufnimmt, und aufquellt, dass die Zelle zersprengt wird.

lichen Zustande noch Stickstoff-haltige Substanzen, wie Eiweiss, Kleber etc. beigemengt.

Nach *Braconnot* gibt essigsaures Bleioxyd, selbst beim Kochen, mit *Flöhsamenschleim* keinen Niederschlag, während *Leinsamenschleim* sogleich dick, weiss und gallertartig gefällt wird.

Barytwasser gibt mit beiden einen Niederschlag, Kalkwasser keinen; enthält aber das Kalkwasser etwas Bleioxyd, so entsteht ein flockiger, starker Niederschlag.

Das Gummi, wie der Pflanzenschleim, werden häufig in der Arzneikunde zu Emulsionen etc. angewandt. In den Künsten und Gewerben dienen sie zu gleichen Zwecken, wie das Dextrin.

Milchzucker.

Wasserfrei: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.
Krystallisirt: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + 2$ aq.
Atomgewicht: H = 1 . 180 O = 100 . 2250.
100 Theile C 40,0 H 8,33 O 51,60 krystallisirt *).

Berzelius: Annal. de chimie 95; 67.
Liebig: Pogg. Annal. 31; 342.
Brendecke: Archiv für Pharmaz. 29; 88.

§. 314. *Vorkommen.* Der Milchzucker kommt nur in der Milch der Säugethiere vor, und konnte bis jetzt noch nicht künstlich aus Stärke, Dextrin oder einer ähnlichen, mit dem Milchzucker isomeren Verbindung erhalten werden.

Darstellung. Die von der Butter und dem Kässtoff befreite Milch (die Molken) werden bis zur Honigdicke verdunstet. Nach dem Erkalten schiesst der Milchzucker in Krystallen an. Er wird durch wiederholtes Auflösen, Klären und Krystallisiren gereinigt. Der Milchzucker wird in der Schweiz im Grossen bereitet und ausgeführt.

§. 315. *Eigenschaften.* Der krystallisirte Milchzucker bildet

---

*) Der Milchzucker wurde von *Berzelius*, *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Prout* und von *Liebig* analysirt. Ihre Resultate sind nach dem frühern Atomgewicht des Kohlenstoffs (6,13) berechnet, folgende:

	Liebig.		*Berzelius.*	*Gay-Lussac* u. *Thenard.*	*Prout.*
Kohlenstoff	40,45	40,00	39,574	38,835	40,00
Wasserstoff	6,61	6,73	7,167	7,341	6,67
Sauerstoff	52,64	53,27	53,359	53,834	53,33
	100,00	100,00	100,000	100,000	100,00.

weisse, vierseitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen von blättridem Gefüge. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,543. Er ist sehr hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach süss und sandig, löst sich in 5—7 Theilen kaltem und 2¼—4 Theilen kochendem Wasser, bildet aber keinen Syrup. Im Weingeist ist er unlöslich, und wird durch denselben aus der wässerigen Lösung gefällt. Durch mässiges Erwärmen verliert der Milchzucher 2 At. Wasser und geht in den Wasser-freien Zustand über; bei rascher Erhitzung soll er 5 At. Wasser verlieren, wesshalb einige Chemiker die Formel: $C_{24}\ H_{19}\ O_{19}$ annehmen. Die wässerige Lösung des Milchzuckers lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

§. 316. *Umwandlungen und Zersetzungen.* 1) Der Milchzucker geht durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure in Stärkezucker über. Hefe, welche den Rohrzucker zuerst in Frucht- und Traubenzucker und dann in Kohlensäure und Weingeist überführt, scheint auf eine Auflösung von Milchzucker nicht einzuwirken. Nach Versuchen von *Hess* (Pogg. Annal. 41; 194), welcher darauf aufmerksam macht, dass die Baschkiren und Kalmuken durch Gährung der Milch ein berauschendes, spirituöses Getränke bereiten, geht die Milch, wenn sie in hölzernen Gefässen der Luft ausgesetzt wird, bei einer nicht zu niedern Temperatur in Gährung über, unter Bildung von Kohlensäure und Weingeist; die Gährung geht jedoch nur sehr langsam von statten. Ohne Zweifel wird der Milchzucker zuerst in Traubenzucker übergeführt, obgleich der Milchzucker eine solche Zusammensetzung hat, dass er, ohne andere Bestandtheile aufzunehmen, in Weingeist und Kohlensäure zerfallen kann.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ At. Milchzucker} \\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12} \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 2 \text{ At. Weingeist} & C_8\ H_{12}\ O_4 \\ 4 \text{ ,, Kohlensäure} & \underline{C_4 \qquad O_8} \\ & C_{12}\ H_{12}\ O_{12}. \end{array} \right.$$

Ueber das Sauerwerden der Milch, wobei der Milchzucker in Milchsäure übergeführt wird, s. Kässtoff.

2) Wird der Milchzucker so stark erhitzt, bis er bräunlich gefärbt erscheint, so verliert er seinen süssen Geschmack, wird unkrystallisirbar und leicht in Wasser löslich. Bei der trockenen Destillation gibt er die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte.

3) Salpetersäure verwandelt den Milchzucker ebenso wie das Gummi in Schleimsäure. 1 At. Wasser-freier Milchzucker kann durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff 2 At. Schleimsäure geben.

1	At. Milchzucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
+ 6	„ Sauerstoff	O_6
= 2	„ Schleimsäure	$C_{12}\ H_{10}\ O_{16}$.

Die Ausbeute an Schleimsäure ist um so grösser, je verdünnter die Salpetersäure, und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher der Milchzucker zersetzt wird. Jedoch entsteht neben der Schleimsäure stets noch Kleesäure und Kohlensäure. *Liebig* (Pogg. Annal. 31; 149) glaubt, dass sich die Schleimsäure durch einfache Oxydation des Milchzuckers bilde, und er hat sich durch einen directen Versuch überzeugt, dass in demselben Verhältniss, als Kohlensäure und Kleesäuse entstehen, die Ausbeute der Schleimsäure geringer ist. Dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, dass eine zusammengesetzte organische Verbindung, wie der Milchzucker, ganz einfach der Salpetersäure 6 At. Sauerstoff entziehen soll, und es ist mit den bekannten Erfahrungen übereinstimmender, anzunehmen, dass neben Schleimsäure noch andere Produkte gebildet werden.

Wird die wässerige Lösung des Milchzuckers mit Quecksilberoxyd gekocht, so wird dasselbe zu Oxydul reducirt. Der Milchzucker reducirt äusserst leicht das Kupferoxyd zu Oxydul. Zugleich bildet sich Ameisensäure.

3) Chlorgas wird von fein gestossenem Milchzucker absorbirt, und ein gleiches Mass Kohlensäuregas entwickelt. Dabei wird der Milchzucker feucht und anfangs röthlich, und in Wasser leicht löslich. Aus der Lösung schlägt Weingeist noch unveränderten Milchzucker nieder.

Wird der Milchzucker mit feuchter Arseniksäure zusammengebracht, so färbt er sich rothbraun. Starke Mineralsäuren zersetzen den Milchzucker unter Bildung von Ulminsäure.

4) Wird der Milchzucker mit Kalkhydrat und Wasser zusammengerieben, so löst er sich unter Wärmeentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Weingeist ein brauner, dicker Syrup gefällt wird, welcher mit Metallsalzen einen Niedeıschlag bildet; zugleich bildet sich essigsaurer Kalk,

Wird der Milchzucker längere Zeit der Einwirkung reiner alkalischer Lösungen ausgesetzt, so wird er unter Bildung von Glucinsäure und Zuckersäure (?) und unter Mitwirkung der Wärme von Melasinsäure zersetzt. (*Peligot* Erdm. und March. Journal 15; 96).

§. 317. *Verbindungen.* Fein geriebener Milchzucker absorbirt nach *Berzelius* Ammoniakgas und nach *Bouillon-Lagrange* und *Vogel* salzsaures Gas.

Milchzucker-Kali. Eine Auflösung von 1 Theil kaustischem

Kali in 3 Theilen Wasser löst nach *Brendecke* 7 Theile Milchzucker vollständig zu einem dicken und klaren Fluidum auf. Wird die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt und mit Weingeist vermischt, so fällt die Verbindung des Milchzuckers mit Kali zu Boden. Die Verbindung besteht aus:

		gefunden.	
1 At. Kali	12,41	12,4	
2 „ Milchzucker	87,59	87,6	(C_{12} H_{10} O_{10}, H O.)
	100,00	100,0.	

K O, 2 H O, C_{12} H_{10} O_{10}.

Milchzucker-Natron. Eine Auflösung von 1 Theil kaustischem Natron in 3 Theilen Wasser löst 20—21 Theile gestossenen Milchzucker vollkommen und schnell zu einem dicken Fluidum auf, aus welchem durch Weingeist das Milchzucker-Natron gefällt wird. Es besteht aus:

		gefunden.
1 At. Natron	8,31	8,3
2 „ Milchzucker	91,69	91,7
	100,00	100,0.

Na O, 2 H O, C_{12} H_{10} O_{10}.

Aus den Verbindungen des Milchzuckers mit Kali und Natron wird durch Kohlensäure der erstere unverändert ausgeschieden. Werden Auflösungen von kohlensauren Alkalien mit Milchzucker gekocht, so entweicht langsam die Kohlensäure (*Brendecke*).

Milchzucker-Baryt. Milchzucker wird mit krystallisirtem Barythydrat und Wasser zusammengerieben, dann filtrirt, und durch Weingeist die Barytverbindung präcipitirt. Er besteht nach *Brendecke* aus:

		gefunden.
3 At. Baryt	39,98	40,1
2 „ Milchzucker	60,12	59,9
	100,00	100,0.

3 Ba O, 2 H O, C_{12} H_{10} O_{10}.

Milchzucker-Kalk. Zu Kalkmilch wird so lange Milchzucker gesetzt, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Weingeist präcipitirt, und der Niederschlag unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung enthält 12,2 % Kalk. Ausser dieser Verbindung gibt es noch eine andere, welche 15,76 % Kalk enthält. Sie wird durch Zusammenbringen von gleichen Theilen gebranntem Kalk und Milchzucker und 4 Theilen Wasser erhalten. Aus der filtrirten Lösung wird sie durch Weingeist gefällt (*Brendecke*).

Milchzucker-Bleioxyd. Wird nach *Berzelius* Bleioxyd längere Zeit mit einer Milchzuckerlösung digerirt, so entstehen 3 Verbindungen; die mit dem grössten Zuckergehalt bleibt gelöst, die andere, weniger Zucker haltende, suspendirt sich in der Flüssigkeit, und die mit dem grössten Bleigehalt fällt als unlöslich zu Boden. Diese Verbindungen enthalten 18,12; 63,529 und 87,2 Prozent Bleioxyd. Wird die Lösung der ersten Verbindung verdunstet, so bleibt eine durchsichtige, Gummi-artige Masse zuzurück, welche, bei 100⁰ getrocknet, eine gelbe Farbe annimmt. Die unlösliche Verbindung bildet nach dem Trocknen ein schweres, körniges, gelbes Pulver.

Der Milchzucker wird in der Heilkunde angewandt. Sollte gewöhnlicher Zucker mit Milchzucker verfälscht sein, so würde der letztere beim Auflösen in wässerigem Weingeist ungelöst bleiben.

Rohrzucker.

Gemeiner Zucker.

Wasserfrei: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ in Verbindung mit Basen.

Krystallirt: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$, aq. = $C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$.

Atomgewicht: H = 1 . 171 . O = 100 . 1138.

100 Theile: C 42,10 H 6,43 O 51,47 *).

Berzelius: Annal. de chimie 95; 59.

Liebig: Pogg. Annal. 15; 170, und 31; 341.

*) Der krystallisirte Rohrzucker ist von *Berzelius, Gay-Lussac* und *Thenard, Prout, Liebig, Peligot* und *Mulder* analysirt worden. Ihre Resultate sind:

	Berzelius.	*Gay-Lussac* u. *Thenard.*	*Prout.*	*Liebig.*	*Peligot.*
Kohlenstoff	41,98	42,47	42,86	42,30	42,26
Wasserstoff	7,05	6,90	6,35	6,45	6,60
Sauerstoff	51,31	50,63	50,80	51,50	51,14.

In Verbindung mit Bleioxyd verliert der Zucker nach *Berzelius* und *Mulder* bei 100⁰ 1 At. Wasser; die Verbindung besteht dann aus 2 A.. Oxyd + $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$. Wird diese Verbindung auf 160⁰ erhitzt, so entweicht noch 1 At. Wasser. Die Temperatur, bei welcher das Wasser zu entweichen beginnt, ist genau 140⁰. Nach *Peligot* soll die Bleiverbindung schon bei 100⁰ getrocknet aus 2 Pb O + $C_{12}\ H_9\ O_9$ bestehen, was aber *Mulder* nicht bestätigte. Jedoch *Mulder* sowohl als *Peligot* nehmen an, dass die Formel für den Wasser-freien Zucker $C_{12}\ H_9\ O_9$ sei. Uebrigens hat *Stein* (Annal. der Pharmaz. 30; 83) gezeigt, dass die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ in den Verbindungen anzunehmen sei, was auch mit den Untersuchungen von *Souberain* und *Brendecke* übereinstimmt.

Peligot: Annal. de chimie et de physiq. 67; 120, und Erdm. und March. Journal 24; 364.
Ventzke: Erdm. und March. Journal 28; 101.
Souberain: ibid. 26; 498, und 27; 281.
Biot et *Souberain:* Compt. rendus 16; 528.
Mitscherlich: Monatsschriften der Berl. Acad. 1842.
Brendecke: Archiv für Pharmaz. 29; 71.
Henry: Erdm. und March. Journal 24; 157.
Hochstetter: ibid. 29; 1.
Pelouze und *Gelis:* Annal. der Pharmaz. 47; 241.
Braconnot: Erdm. und March. Journal 30; 363.

§. 318. *Vorkommen.* Der Rohrzucker findet sich hauptsächlich im Safte: des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum); des Zuckerahorns (Acer saccharinum) und andern Ahornarten; der Runkelrüben (Beta vulgaris var. altissima) und anderer Rüben; in verschiedenen Wurzeln und Knollen; ferner in dem Nektar der Blumen etc.

Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von *Pelouze, Peligot, Henry* und *Hochstetter* kommt in den Runkelrüben und im Zuckerrohr nur Rohrzucker vor, und der unkrystallisirbare Zucker, welcher bei der Darstellung des Rohrzuckers stets erhalten wird, entsteht erst während derselben durch Zersetzung des Rohrzuckers. Ebenso geht aus den Versuchen von *Braconnot* hervor, dass der Nektar der Blumen, deren er eine grosse Zahl untersuchte, nebst unkrystallisirbarem Zucker viel Rohrzucker enthält, und es ist wahrscheinlich, dass wenigstens ein Theil des erstern auch erst aus dem letztern gebildet wurde. Im Allgemeinen nimmt *Braconnot* an, bestehe der Nektar aus 13 Theilen Rohrzucker, 10 Theilen unkrystallisirbarem Zucker und 77 Theilen Wasser.

§. 319. *Darstellung.* Um im Kleinen den Rohrzucker zu gewinnen, wird der ausgepresste Pflanzensaft verdunstet, und die eingetrocknete Masse mit Weingeist behandelt, in welchem sich der Zucker löst (aus der weingeistigen Lösung kann er durch langsames Verdunsten in Krystallen erhalten werden); oder es werden die Pflanzen im frischen oder getrockneten Zustande mit Weingeist von 83 % digerirt, und die weingeistige Lösung verdunstet; jedoch werden selten deutliche Zuckerkrystalle erhalten, weil stets fremde Stoffe (Salze und Stickstoff-haltige Materie) beigemengt sind, welche die Krystallisation verhindern.

Im Grossen wird der Zucker aus dem Zuckerrohr, den Runkelrüben und aus dem Ahornsafte gewonnen.

Darstellung aus dem Zuckerrohr. Der ausgepresste Saft des reifen Zuckerrohrs wird so schnell als möglich mit etwas gelöschtem Kalk (1 Theil Kalk auf 600—800 Theile Saft) in einem

Kessel auf 60—70⁰ erhitzt, und dann colirt. Die klare Flüssigkeit wird möglichst schnell zu einem dicken Syrup abgedampft, und dann in einem flachen Gefässe mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher durch Zapfen verschlossen sind, erkalten gelassen. Nach 24—30 Stunden ist ein grosser Theil des Zuckers krystallisirt. Der noch flüssige Theil wird durch die Löcher, welche geöffnet werden, abgelassen; derselbe enthält noch sehr vielen Rohrzucker, der aber schwer in Krystallen erhalten werden kann, und in Westindien häufig zur Rumbereitung benutzt wird. Der krystallisirte Theil besitzt ein körniges Ansehen, eine dunkelgelbe Farbe, und wird Moscovade oder Rohzucker genannt. Oefters wird auch der eingedichte Zuckersaft in grosse konische Formen gebracht, deren Oeffnungen in der Spitze durch einen Stöpsel verschlossen sind. In denselben wird die Masse während des Erkaltens umgerührt, und nach der Krystallisation der noch flüssige Theil durch die Oeffnungen abgelassen. Hierauf wird der körnige Zucker von dem noch anhängenden braunen Syrup dadurch befreit, dass die Basis des Zuckerkegels mit einer Schicht feuchtem Thon bedeckt wird, welcher das Wasser langsam durch die poröse Zuckermasse fliessen lässt. Der so erhaltene ziemlich weisse Zucker, heisst gedeckter Zucker, Farin, Terris. Sowohl Rohzucker als Terris enthalten ausser krystallisirbarem Zucker noch Syrup, Stickstoff-haltige Materie, Schleim, Farbstoffe, einige Salze etc. Um ihn zu reinigen, muss er raffinirt werden, was in den Zuckersiedereien, gewöhnlich in Europa geschieht. Die Raffination besteht gewöhnlich darin, dass der Rohzucker in der Hälfte seines Gewichts Kalkwasser aufgelöst, und der erhaltene Syrup so lange mit Ochsenblut oder mit Eiweiss und Knochenkohle gekocht wird, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Die klare Flüssigkeit wird darauf schnell durch einen passenden Apparat geseiht, und in kupfernen Gefässen theils auf freiem Feuer, theils im Dampfbade (oder im Luft-verdünnten Raume) so lange eingekocht, bis die Temperatur auf 110⁰ gestiegen und eine herausgenommene Probe sich zwischen den Fingern in Faden ziehen lässt; dann wird der eingedampfte Syrup, nachdem die Temperatur bis auf 40—50⁰ abgekühlt ist, und sich bereits Krystallkrusten in der Masse zu bilden beginnen, in die Zuckerhutformen gefüllt. Die Formen sind aus nicht glasirtem Thon verfertigt, und besitzen unten eine Oeffnung, welche durch einen Kork verschlossen wird. In den Hutformen wird die Masse während des Erkaltens mit einem Stabe umgerührt, und dadurch eine kleine körnige Krystallisation bewirkt. Ist der Zucker vollkommen fest geworden, so werden die Löcher ge-

öffnet, damit der Syrup abfliessen kann, und dann der Zucker in der Form mit einer Lage feuchtem Thon oder mit einem mit Wasser oder Weingeist getränkten Schwamm bedeckt. Das Wasser oder der Weingeist sickert durch den Zucker und nimmt den vorhandenen Syrup und die Farbstoffe auf. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Zucker gehörig weiss geworden ist. Alsdann wird der Zucker aus der Form genommen, und auf seiner Basis in die Trockenstube gestellt, wo er von sehr heisser Luft umgeben ist, welche, wenn sie mit Feuchtigkeit gesättigt, durch einen Abzugskanal entfernt werden kann. Der auf diese Art gereinigte Hutzucker hat nach dem Grade seiner Reinheit verschiedene Namen, als: Canarienzucker, Raffinat, Melis etc.

Darstellung aus den Runkelrüben. Aus den Runkelrüben wird der Zucker auf verschiedene Weise gewonnen. Die Methoden bestehen darin, dass entweder die reifen Rüben schnell in erwärmter Luft getrocknet, dann zerrieben und durch Auflösungsmittel vom Zucker befreit werden; oder die Rüben werden ohne vorhergegangenes Trocknen zerrieben und ausgepresst, und der Saft entweder sogleich mit Kalkmilch, oder zuerst mit etwas Schwefelsäure, um Eiweiss und andere Stoffe zu fällen, und dann mit Kalk versetzt, hierauf schnell eingekocht, mit Thierkohle gereinigt, colirt und bis zur Krystallisation eingedampft; oder die in Scheiben zerschnittenen Rüben werden in passendem Apparate mit heissem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Zuckerlösung in flachen Apparaten, am besten im Luft-verdünnten Raume verdunstet. Sämmtliche Operationen müssen so schnell als möglich vorgenommen werden, damit nicht eine geistige Gährung und eine zu starke Umwandlung in nicht krystallisirbaren Zucker (Melasse) und in Mannit eintritt. Die Raffinition des Rübenzuckers geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Rohrzuckers.

Der Rübensaft enthält nach *Hochstetter* neben verschiedenen Salzen mehrere Stickstoff-haltige Verbindungen, nämlich: 1) wirkliches Eiweiss, welches beim Kochen gerinnt; 2) eine Stickstoff-haltige, im Rübensaft aufgelöste Substanz, welche aus der Luft schnell Sauerstoff absorbirt, und sich in eine unlösliche schwarze Masse verwandelt; 3) eine Stickstoffhaltige, Leim-artige, durch Kalkwasser fällbare Substanz, und eine 4te, welche durch Bleiweiss fällbar, und durch Kochen mit Alkalien leicht zersetzt wird. Ausser diesen sind noch einige andere, nicht näher untersuchte, durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbare Stoffe zugegen. Im Safte sind diese Stoffe ungefähr in folgendem Verhältniss vorhanden:

Zucker		83,58	86,28
organische Stoffe	durch Kalk fällbare	7,98	7,52
	durch Bleioxyd fällbare	0,73	0,95
Salze und Salzbasen		7,71	5,25
		100,00	100,00.

Da eine reine Zuckerlösung sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Einfluss der Luft verändert, und zum Theil in Fruchtzucker übergeht; die Veränderungen aber unter dem Einfluss der im Zuckersaft vorkommenden Stickstoff-haltigen Materien viel rascher von statten gehen, und sich leicht die schleimige und Milchsäure-Gährung einstellt; da ferner der Zucker unter Mitwirkung verdünnter Säuren schnell in Fruchtzucker übergeht, die Alkalien hingegen, namentlich Kalkerde, sich theils durch Verbindung mit der Stickstoff-haltigen Materie und den Säuren, theils, wie es scheint, direkt den schädlichen Einfluss der genannten Stoffe aufheben, so ergibt sich hieraus, dass bei der Zuckerfabrikation die nöthigen Operationen so schnell wie möglich und unter Mitwirkung von Kalk vorgenommen werden müssen. Die im Safte vorkommenden Salze verhindern die Krystallisation des Rohrzuckers. Dagegen wirkt Kochhitze nicht merklich zersetzend auf die Zuckerlösung. Jedoch auch bei Befolgung aller Vorsichtsmassregeln wird nie die ganze Quantität Zucker gewonnen, welche im Rohr- und Rübensafte enthalten ist.

Darstellung aus dem Zuckerahorn. Der Ahornzucker wird in Nordamerika aus dem Safte von Acer saccharinum gewonnen. Die Ahornbäume werden im Frühling bis in das Holz angebohrt. Der ausfliessende Saft wird mittelst Röhren in Gefässe geleitet, und längstens binnen 24 Stunden so weit eingedampft, dass er nach dem Eingiessen in die Form zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Mittelgrosse Bäume geben in 24 Stunden ungefähr 8 Liter Saft, von 1003 bis 1006 spez. Gewicht. Mehr wie ein Loch darf nicht in den Baum gemacht werden, wenn derselbe nicht im nächsten Jahre ausgehen soll. Nach Beobachtungen von *Knight* ist der Birkensaft um so Zucker-haltiger, je weiter vom Boden entfernt derselbe aufgesammelt wird. *Mulder* sieht darin einen Beweis, dass der aus den Wurzeln aufsteigende Saft, welcher wahrscheinlich viel Dextrin enthalte, sich auf seinem Wege durch die Zellenwände in Zucker verwandle.

§. 320. *Eigenschaften.* Der Zucker krystallisirt, wenn eine wässerige Lösung desselben langsam verdunstet wird, in grossen regelmässigen Krystallen, welche im Handel unter dem Namen Kandiszucker bekannt sind. (Ueber das Krystallsystem des Zuckers vergleiche man *E. Wolff* in Erdm. und March. Journal 28; 129.) Der Hutzucker ist ein Aggregat kleiner Krystalle; sein spez. Gewicht beträgt 1,606; das Atomvol. ist demnach 1331 . O = 100.

Der Rohrzucker besitzt einen sehr süssen Geschmack, und ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Aus der gesättigten kochenden Lösung schiesst er beim Erkalten körnig an. In wasserfreiem Weingeist ist er nur schwierig löslich; so erfordert 1 Theil Zucker 80 Theile kochenden wasserfreien Weingeist zur Lösung, und nach dem Erkalten scheidet er sich fast vollständig wieder aus; dagegen bedarf 1 Theil Zucker nur 4 Theile Weingeist von 0,83 spez. Gewicht. Der Rohrzucker ist Luft-beständig; er besitzt die Fähigkeit, beim Reiben und Schlagen stark zu leuchten, und verhindert die Fällung des Eisenoxyds aus den Eisenoxydverbindungen durch Ammoniak. Der Zucker lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Ventzke hat folgende Tabelle über das spezifische Gewicht ein und derselben Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen entworfen.

Temperatur.	Dichtigkeit.	Temperatur.	Dichtigkeit.	Temperatur.	Dichtigkeit.
28°	1,1028	21°	1,1048	14°	1,1064
27	1,1032	20	1,1050	13	1,1066
26	1,1034	19	1,1052	12	1,1068
25	1,1037	18	1,1054	11	1,1070
24	1,1040	17	1,1058	10	1,1072
23	1,1043	16	1,1060	9	1,1074
22	1,1045	14	1,1062	8	1,1076

§. 321. *Umwandlungen und Zersetzungen.* 1) Eine reine Zuckerlösung erleidet in verschlossenen Gefässen keine Veränderung. Wird sie aber bei einer Temperatur von 10° längere Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt, so verändert sich der Zucker und geht zum Theil in unkrystallisirbaren über. Nach *Hochstetter* gehen die Veränderungen um so schneller von statten, je mehr Berührungspunkte mit der Luft gegeben sind.

2) Wird eine Zuckerlösung längere Zeit gekocht, so verliert der Zucker nach den übereinstimmenden Beobachtungen von *Ventzke*, *Souberain*, *Hochstetter* und andern seine Fähigkeit zu krystallisiren. Die Veränderung geht jedoch nur sehr langsam von statten. *Hochstetter* kochte eine Auflösung von Zucker von 25° B. 2 Stunden lang, und zwar so, dass das verdampfte Wasser erst dann wieder ersetzt wurde, wenn die Temperatur der kochenden Masse auf 110 bis 112° gestiegen war, und konnte nur

eine schwache Veränderung wahrnehmen. Die Lösung unter der Luftpumpe langsam verdunstet, gab reichliche Krystalle. *Ventzke* und *Souberain* haben mittelst des Polarisationsapparats die Veränderungen untersucht, welche der Zucker während des Kochens seiner wässerigen Lösung erleidet, und gefunden, dass wenn die concentrirte Lösung bei freiem Luftzutritt und unter steter Erneuerung des Wassers constant bei 105—106° gekocht wird, der Rohrzucker vollständig in unkrystallisirbaren Zucker (Syrupzucker, *Ventzke*) übergeht.

	1 At. Rohrzucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
+	4 „ Wasser	$H_4\ O_4$
=	1 „ unkrystallisirbarer Zucker	$C_{12}\ H_{14}\ O_{14}$.

Optische Erscheinungen während des Kochens der Zuckerlösung *). Eine Rohrzuckerlösung von 1,1056 spez. Gewicht, welche das Licht 56° nach rechts polarisirt, verliert durch Kochen immer mehr und mehr diese Fähigkeit, und nach hinreichendem Kochen ist die Ablenkung gleich 0. Ist dieser Moment eingetreten, so ist der Rohrzucker gänzlich in Syrupzucker verwandelt.

Syrup, welcher keine Krystalle von Rohrzucker mehr gab, aber das Licht nach rechts ablenkte, zeigte unter fortwährendem Kochen und Erneuerung des Wassers, nach und nach folgende Veränderungen:

Spezifisches Gewicht der Zuckerlösung 1,1056.

Ablenkung des Syrups		24°	rechts.
„	nach 5½ Stunden	21	„
„	„ 11½ „	10½	„
„	„ 18 „	4½	„
„	„ 25 „	0.	

Auch nach 35stündigem Kochen konnte kein Zeichen einer Polarisation beobachtet werden.

*) Der Apparat, den sich *Ventzke* bediente, findet sich in Erdm. und March. Journal 25, und der von *Souberain* in den Annal. de chimie et de physiq. abgebildet. Bei den Versuchen von *Ventzke* bezieht sich die Zahl der Grade, welche polarisirt wurden, auf 360° auf den Kreis. Die Drehung am andern Prisma seines Apparats wurde so lange fortgesetzt, bis Roth erschien (die Reihenfolge der Farbe ist: hellblau, dunkelblau, violett, purpur, roth, orange). Dann wurden die Grade abgelassen, welche der Zeiger angibt. Die Länge der Schicht war 234 M.M. Bei den Versuchen von *Souberain* bezieht sich das Rotationsvermögen auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 M.M. Die Auflösungen, welche zur Beobachtung dienen, müssen möglichst farblos und klar sein, indem Unklarheit jede Bestimmung verhindert. In den meisten Fällen reicht gefärbte Knochenkohle zur Entfärbung hin.

Eine Rohrzuckerlösung, welche bei 17½° ein spez. Gewicht von 1,343 zeigt, hat ein Ablenkungsvermögen von 174° rechts. Wird dieselbe auf 85° erhitzt, wobei sich das spez. Gewicht auf 1,306 vermindert, so bleibt die Abweichung dieselbe. Eine Zuckerlösung von 1,306 spez. Gewicht von 17½° zeigt eine Drehung von 156° rechts, also 18° weniger, als die Lösung von 1,343 spez. Gewicht. Demnach scheint die Wärme für sich eine Drehung nach rechts zu bewirken (*Ventzke*).

Nach den Versuchen von *Souberain* gehen die Umwandlungen des Zuckers um so schneller von statten, je höher die Temperatur ist. Das dem Rohrzucker eigenthümliche Rotationsvermögen nach rechts wird nach und nach immer schwächer, und ist in einem gewissen Zeitpunkte 0; dann erfolgt die Rotation in umgekehrter Richtung, nimmt nach einiger Zeit wieder ab, und verschwindet endlich gänzlich. *Ventzke* konnte jedoch niemals eine Abweichung nach links hervorbringen, vielleicht weil er das verdampfende Wasser nicht condensirte, sondern durch einen steten Zufluss destillirten Wassers ersetzte. Dagegen zeigte sich einmal wieder von 0 eine Drehung nach rechts. Demnach scheint beim Kochen der Rohrzucker in Syrupzucker, und der letztere in Traubenzucker überzugehen; denn eine Wiederbildung von Rohrzucker ist nicht wohl anzunehmen. Nach *Souberain* würde der Rohrzucker zuerst in Syrupzucker, dann in Fruchtzucker, und aus diesem wieder theilweise in Traubenzucker (?) übergehen. Wahrscheinlich ist jedoch, dass der zuletzt erscheinende, nach rechts ablenkende Zucker ein eigenthümlicher, vom Traubenzucker verschiedener Körper ist.

Bei den Versuchen von *Souberain* wurde die Zuckerlösung in einem Apparate gekocht, in welchem die condensirenden Wasserdämpfe stets wieder in den Apparat zurückfielen, der Concentrationspunkt sich also stets gleich blieb. Er erhielt folgende Resultate: (Die Zahlen geben an, wie viel Stunden der Syrup gekocht wurde; + bedeutet rechts und — links.)

Zeit.	Rotation.	Zeit.	Rotation.
a) Anfangs	+ 68	b) Anfangs	+ 68
nach 18 St.	+ 54	nach 108 St.	— 2
„ 48 „	+ 20	„ 192 „	— 8
„ 90 „	— 7	c) Anfangs	+ 68
„ 114 „	— 16	nach 20 „	+ 15
„ 158 „	— 6	„ 40 „	— 8
		„ 60 „	0.

Der Syrup a war in dieser Zeit schwarz geworden, reagirte sauer und hielt einen schwarzen Niederschlag suspendirt. Der Syrup c von + 15 war noch neutral; der von — 8 etwas sauer und der von 0 war sehr deutlich sauer. Der Apparat war stets mit Kohlensäure angefüllt.

(*Hochstetter* konnte nach sehr langem Kochen in einer offenen Schaale keine saure Reaction beobachten; übrigens sollen sich doch in der Flüssigkeit saure Produkte vorfinden, welche sogleich die alkalische Reaction von Alkalien aufheben.)

Zeit.	Rotation.	Zeit.	Rotation.
d) Anfangs	+ 71	nach 24 St.	— 10
nach 3 St.	— 10	„ 49 „	0
e) Anfangs	+ 71	f) Anfangs	+ 71
		nach 44 „	0.

Die Syrupe d, e, f wurden in einem Bade von Chlorcalcium bei 110° gekocht; die Dämpfe fielen verdichtet wieder zurück. Alle Syrupe waren deutlich sauer geworden und hatten sich stark gefärbt.

Zeit.	Rotation.	Zeit.	Rotation.
g) Anfangs	+ 68	nach 96 St.	— 15
nach 72 St.	— 10	„ 112 „	— 10,2
h) Anfangs	+ 68	„ 128 „	— 5
nach 60 „	— 2	„ 144 „	— 2
i) Anfangs	+ 68	„ 160 „	— 0
nach 72 „	— 2	„ 184 „	— 8,6.

Bei den Versuchen mit den Syrupen g, h, i wurde die Luft abgehalten; die Dämpfe wurden condensirt und flossen in den Apparat zurück. Die Syrupe hatten sich immer mehr und mehr gefärbt, und enthielten einen braunen, unlöslichen Absatz.

Zeit.	Rotation.	Zeit.	Rotation.
k) Anfangs	+ 71	n) Anfangs	+ 32
nach 18 St.	+ 21	nach 2 St.	+ 68
„ 24 „	— 11	„ 4 „	+ 58
„ 37 „	— 8,5	„ 6 „	+ 38
l) Anfang	+ 71	„ 8 „	+ 52
nach 18 „	+ 21	„ 12 „	+ 25
„ 24 „	— 11	„ 18 „	+ 20
„ 36 „	— 8,5	„ 20 „	0
„ 49 „	— 2	„ 25 „	— 11
„ 60 „	— 1,5	„ 26 „	— 22
„ 66 „	0	„ 27 „	— 24
m) Anfangs	+ 71	„ 28 „	— 16
nach 24 „	— 11	„ 34 „	— 12,5
„ 25 „	— 22	„ 42 „	— 8
„ 28 „	— 15	„ 50 „	— 5
„ 36 „	— 11	„ 58 „	— 3
„ 48 „	— 5,5	„ 64 „	0
„ 60 „	— 1	„ 72 „	+ 3
„ 72 „	— 2	„ 76 „	+ 5

Bei den Versuchen k, l, m und n waren die Syrupe mit Oel bedeckt, und in einem Kochsalzbade, welches einen Ueberschuss von Kochsalz enthielt, gekocht. Im Anfang kam der Syrup zum Kochen,

welches jedoch, indem sich die Flüssigkeit concentrirte, bald aufhörte. Als der Syrup den ersten Nullpunkt erreichte, hatte er sich nur wenig gefärbt; nun fing er an schnell dunkel zu werden, blieb aber durchsichtig; bei — 12,5 war er dunkelbraun, fast schwarz, gab aber mit Wasser eine durchsichtige Auflösung. Bei — 5 trübt er sich mit Wasser; bei 0 hielt er eine braune unlösliche Substanz suspendirt, deren Menge sehr schnell zunahm. In dem Augenblicke, in dem die Operation unterbrochen wurde, hatte der Syrup noch einen starken Zuckergeschmack. Aus diesen Versuchen, welche bei abgehaltener Luft vorgenommen wurden, geht nach *Souberain* hervor:

a) Das Rotationsvermögen nach rechts, welches dem Rohrzucker eigenthümlich ist, nimmt immer mehr ab, und wird endlich 0.
b) Von diesem Punkte an geht die Richtung der Rotation nach links und erreicht ein Maximum von — 24 für den mittlern gelben Strahl und für eine Länge von 100 M.M. (s. Fruchtzucker).
c) Die Abweichung nach links nimmt wieder ab, und das Rotationsvermögen wird noch einmal 0 (s. Fruchtzucker).
d) Der Syrup geht nun wieder nach rechts (s. Fruchtzucker).

3) Ist der Rohrzucker an Alkalien, besonders an Kalk gebunden, so geht nach *Souberain* und *Hochstetter* die Zersetzung viel langsamer von statten, sowohl bei Zutritt der Luft, als bei Ausschluss derselben. Völlig wird jedoch die Zersetzung nur verhindert, wenn der Zucker ganz mit Kalk gesättigt ist. Hat sich der nicht krystallisirbare Zucker in beträchtlicher Menge gebildet, so geht die Zersetzung weit schneller von statten, weil die Alkalien den letztern sehr schnell verändern, wie aus folgenden Versuchen von *Souberain* hervorgeht:

	Zeit.	Rotation.		Zeit.	Rotation.
a)	Anfangs	+ 71	e)	Anfangs	+ 70
	nach 30 St.	+ 60		nach 34 St.	+ 52
	„ 108 „	+ 26		„ 72 „	— 4
b)	Anfangs	+ 71	f)	Anfangs	+ 20
	nach 20 „	+ 54		nach 24 „	+ 20
c)	Anfangs	+ 71		„ 48 „	+ 19
	nach 24 „	+ 57	g)	Anfangs	+ 71
	„ 48 „	+ 29		nach 48 „	— 7,4
	„ 96 „	?		„ 98 „	— 1,5
d)	Anfangs	+ 62	h)	Anfangs	+ 68
	nach 24 „	+ 53		nach 48 „	+ 64
	„ 72 „	?		„ 98 „	+ 44

Die Operation bei a wurde im Wasserbade ausgeführt; der Syrup war mit Kreide vermischt. Der mit Kreide vermischte Syrup b wurde im Salzbade bei Zutritt der Luft gekocht. Nach 20 Stunden war der

Syrup wenig gefärbt, nach 110 Stunden aber schwarzbraun und sauer. Bei c wurde die Operation bei Zutritt der Luft im Chlorcalciumbade bei 110° angestellt; bei 0 nach 96 Stunden war der Syrup schwarzbraun und sauer. Dem Syrup d war $\frac{1}{20}$ Zuckerkalk zugesetzt, und das Kochen im Chlorcalciumbade vorgenommen. Die Operation e wurde ebenfalls im Chlorcalciumbade angestellt, der Flüssigkeit aber $\frac{1}{50}$ krystallisirtes, kohlensaures Natron zugesetzt. Der Syrup war nach beendigter Operation stark gefärbt und sauer. Zum Versuch f wurde die Zuckerlösung ganz mit Kalk gesättigt; zu g diente reine Zuckerlösung, und zu h mit Zuckerkalk gemengter Syrup.

Kommen Mengungen von links und rechts polarisirendem Zucker in dem Verhältniss vor, dass die Ablenkung 0 ist, so gibt sich dennoch die circularpolarisirende Kraft der Flüssigkeit nach *Ventzke* dadurch kund, dass der Nullpunkt des Instrumentes gleichsam vernichtet wird, dass nämlich statt Verdunklung Helligkeit eintritt. Es tritt daher nicht, wie *Biot* annimmt, ein inactiver Zustand ein, denn das Licht, welches durch die Flüssigkeit geht, ist noch polarisirbar. Ist dem Rohrzucker Syrupzucker beigemengt, so steht die Rechtsdrehung genau im Verhältniss zum vorhandenen Zucker.

4) Während Alkalien die Veränderung des Zuckers verhindern, wird dieselbe durch Zusatz von Säuren bedeutend vermehrt. Mineralsäuren wirken stärker als organische Säuren. Wird nach *Persoz* (Compt. rendus 17; 1066) zu einer Lösung von Rohrzucker, welche 42° nach rechts ablenkt, etwas Essigsäure gesetzt, und dieselbe auf 50° erwärmt, so vermindert sich die Drehung, und wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so ist die Abweichung 6—8° links. Eine gleich concentrirte Zuckerlösung mit etwas Schwefelsäure vermischt, verändert sich schon bei 25° und die Drehung nach rechts beträgt nur noch 13°. Der Rohrzucker geht zuerst in Frucht- und dann in Traubenzucker über *).

*) Um das Drehungsvermögen einer Substanz zu bestimmen, wird von derselben eine bestimmte Quantität, z. B. 15 Gramm Rohrzucker abgewogen, dieselbe wird in wenig Wasser gelöst, und die Lösung noch mit so viel Wasser vermischt, dass das Ganze genau im Glas fällt, welches 50 Gramm Wasser fasst. Die Lösung wird sodann in das Beobachtungsrohr gegossen. Für das violette Licht bei einem Rohre von 200 M.M. Länge beträgt der Drehungswinkel 42°. Wendet man Röhren von verschiedener Länge an, und vermischt man die Zuckerlösung mit Wasser, so ergibt sich, dass sich der Drehungswinkel, wie die Länge der Röhren und wie der Zuckergehalt der Lösung verhält, so dass von jeder Zuckerlösung, die den Raum von 50 C.C. einnimmt, wenn sie mit einem gleichen Mass Wasser vermischt wird, der Drehungswinkel nur halb so viel beträgt. Sind statt 15 Gramm 30 Gramm Zucker in der Flüssigkeit enthalten, so beträgt der

Unter den organischen Säuren bewirken Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure und dann Citronensäure die Umwandlungen und Zersetzungen des Zuckers am schnellsten, und nähern sich der Wirkung der Schwefelsäure. Arseniksäure, Phosphorsäure und phosphorige Säure sollen weniger energisch wirken, als

---

Drehungswinkel 84; und waren 50 Gramm gelöst, so ist er gleich 140^0 u. s. w. oder für 1 M.M. Länge $\frac{140}{200} = 0,7$. Demnach kann auf sehr einfache Weise das Drehungsvermögen von 1 Gramm einer Substanz, die in 1 C.C. Raum enthalten ist, für 1 M.M. Länge angegeben werden. Diese Bestimmungsweise ist für den Zuckerfabrikanten sehr wichtig, indem sich die Drehungswinkel verhalten, wie der Gehalt an Zucker. Ist z. B. derselbe bei 15 Gramm Zucker 42^0 und beträgt er bei der Zuckerprobe 36^0, so ist der Zuckergehalt der Probe 12,86. Denn

$$42 : 36 = 15 : 12{,}86, \text{ oder in Prozenten}$$
$$15 : 12{,}86 = 100 : 85{,}7.$$

(Aus *Mitscherlichs* Lehrbuch der Chemie, 4te Aufl. 364.)

Ueber das Ablenkungsvermögen der Zuckerarten und damit verwandter Stoffe hat *Ventzke* folgende Tabelle mitgetheilt.

Länge der Schicht = 234 M.M.

Namen der wässerigen Lösungen und Substanzen.		Polarisirte Grade. 360^0 auf den Kreis. links.	rechts.	Spezifisches Gewicht bei 17½^0.	Prozente der im Wasser gelösten Substanzen.
1	Fruchtzucker aus Trauben	35½		1,1056	
2	„ „ Honig	36		1,1056	
3	„ durch Einwirkung von Säure auf Rohrzucker	35½		1,1056	
4	Fruchtzucker durch Gährung aus Rohrzucker	36		1,1056	
5	Syrupzucker	0	0	1,1056	
6	Milchzucker		43	1,102	25,0
7	Traubenzucker		46	1,095	25,0
8	Chlornatrium, Verbindung von 7		41	1,117	25,0
9	Rohrzucker		56	1,1056	25,0
10	Dextrinzucker		92	1,1056	—
11	Dextrin		19	1,011	3,36
12	„ berechnet		140	—	25,00

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Arseniksäure färbt den Zuckersyrup nach einigen Stunden rosen- und purpurroth, und zuletzt braun, dabei soll sich Essigsäure bilden; Säuren und Alkalien verändern die Färbung nicht. Wird die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff gefällt, so bleibt eine süsse Flüssigkeit, welche mit Bleizucker keinen Niederschlag bewirkt *(Elsner)*.

Die Veränderungen, welche der Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erleidet, sind von *Mulder* genau untersucht worden. Werden 100 Theile Zucker, 300 Theile Wasser und 20 Theile gewöhnliche Schwefelsäure oder starke Salzsäure in einem Luft-leeren Raume so lange gekocht, bis das Wasser verdampft, und sich ein dicker Syrup gebildet, so bleibt das Ganze klar und farblos, ohne dass ein Absatz von Ulmin- oder Huminsubstanzen gebildet wird. Zuletzt bläht sich die Masse auf, und im Momente, als das Wasser verdampft ist, färbt sich der mit Schwefelsäure gemengte Syrup röthlich-braun; während der ganzen Operation entwickelt sich kein Gas. Wird dieselbe so geleitet, dass das Wasser, welches verdunstet, stets wieder zurückfliesst, so wird bei einer Temperatur von 74—76^0, selbst nach 15stündigem Kochen, kaum eine Spur eines gelben Pulvers gebildet. Der Zucker verwandelt sich bei dieser Operation in unkrystallisirbaren Zucker.

Für gleiche Gewichtsmenge gibt *Mitscherlich* (l. c.) folgende Tabelle:

Rohrzucker	+ 0,7^0
Stärkezucker	+ 0,4775
Dextrin	+ 1,5325
Milchzucker	+ 0,5225
Fruchtzucker	— 0,2215.

Für 1 M.M. Länge.

Werden von den Substanzen gleiche Atome gewonnen, so ist das Verhältniss des Drehungsvermögen folgendes:

Rohrzucker	+ 42^0
Traubenzucker	+ 33
Milchzucker	+ 33
Dextrin	+ 86
Fruchtzucker	— 14.

Die Bestimmung für den Fruchtzucker gilt jedoch nur bei einer Temperatur von + 20^0; bei 80^0 ist sein Ablenkungsvermögen 0 und darüber, wo er in Traubenzucker übergeht 0.

	1 At. Rohrzucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
+	4 „ Wasser	$H_4\,O_4$
=	1 „ unkrystallisirbarer Zucker	$C_{12}\,H_{14}\,O_{14}$.

Bei weiterer Einwirkung der Säuren zerfällt der gebildete unkrystallisirbare Zucker in Wasser und Glucinsäure.

2 At. Zucker	=	3 At. Glucinsäure	$C_{24}\,H_{25}\,O_{15}$
$C_{24}\,H_{28}\,O_{28}$		13 „ Wasser	$H_{13}\,O_{13}$
			$C_{24}\,H_{28}\,O_{28}$.

Wird derselbe Versuch in einer Atmosphäre von Stickstoffgas oder Wasserstoffgas vorgenommen, so färbt sich die Flüssigkeit bald in dem Verhältniss, als die Temperatur steigt, und es setzen sich schon unter der Siedhitze Ulminsubstanzen (Ulmin und Ulminsäure) in Flocken ab; aber selbst nach mehrstündigem Kochen findet noch keine Bildung von Huminsubstanzen statt. Während der Bildung der Ulminsubstanzen destillirt Ameisensäure über, und in der Auflösung befinden sich: unkrystallisirbarer Zucker und Glucinsäure. Bei der Bildung der Ulminsubstanzen und Ameisensäure aus Zucker wird zugleich Wasser gebildet, welches den andern Theil des Zuckers in unkrystallisirbaren verwandelt, welcher bei weiterer Zersetzung in Glucinsäure übergeht. Wird angenommen, von 7 At. Zucker zerfalle die Hälfte in Ulminsubstanzen und Ameisensäure, und die andere in unkrystallisirbaren Zucker, so lassen sich folgende Verhältnisse feststellen:

3½ At. Zucker	=	1 At. Ulminsubstanzen	$C_{40}\,H_{17}\,O_{14}$
$C_{42}\,H_{35}\,O_{35}$		1 „ Ameisensäure	$C_2\,H\,O_3$
		18 „ Wasser	$H_{18}\,O_{18}$
			$C_{42}\,H_{35}\,O_{35}$.

Demnach gehen bei der Zersetzung des Zuckers in einer Stickstoffhaltigen Atmosphäre 2 Prozesse neben einander von statten: 1) Die Bildung der Ulminsubstanzen und der Ameisensäure, und 2) die Bildung des unkrystallisirbaren Zuckers, welcher dann weiter in Glucinsäure zerfällt.

Wird derselbe Versuch bei Zutritt der Luft vorgenommen, so färbt sich schon nach 10 Minuten bei einer Temperatur von 72° die Flüssigkeit citronengelb, und nach halbstündigem Kochen beginnt die Bildung der Ulminsubstanzen, welche fortwährend zunimmt; woraus hervorzugehen scheint, dass Luftzutritt die Ulminbildung begünstigt. In der Auflösung befindet sich unkrystallisirbarer Zucker und Glucinsäure. Bei längerem Kochen verschwindet nach und nach der unkrystallisirbare Zucker; die Glucinsäure verwandelt sich zum Theil in Apoglucinsäure und

die Ulminsubstanzen in Huminsubstanzen (Humin und Huminsäure). Bei Anwendung von stärkern Säuren geht zuletzt auch die Apoglucinsäure zum Theil in Humin über. Die Bildung der Apoglucinsäure steht zur Bildung der Huminsubstanzen in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Bildung der Ameisensäure zu der der Ulminsubstanzen.

Die relativen Verhältnisse von Ulminsubstanzen und Huminsubstanzen, welche sich durch Einwirkung der Säuren auf den Zucker bilden, sind verschieden. Bei 80° und bei Anwendung schwacher Säuren bildet sich keine Spur von Huminsubstanzen. Die Menge der rohen Huminsubstanz, welche Zucker bei Behandlung mit Säure liefert, ist weit geringer, als gewöhnlich angenommen wird. 100 Theile Zucker geben mit 300 Theilen Wasser und 10, 20, 30 und 40 Theilen Schwefelsäure nach 92stündigem Kochen 14—18 Theile Huminsubstanzen, woraus hervorgeht, dass die Stärke der Säuren, bei gleicher Dauer des Kochens wenig Einfluss auf die Vermehrung der Ausbeute hat. Nur im Anfang der Einwirkung haben die stärkern Säuren eine stärkere Wirkung, was sich aber bald wieder ausgleicht. So wurde bei Anwendung von 40 Theilen Schwefelsäure in den ersten 4 Stunden 8,26 Theile und bei Anwendung von 10 Theilen Säure nur 2,65 Theile Absatz erhalten.

Durch die Einwirkung von Säuren auf Zucker können demnach, je nach der Länge der Zeit, dem Zutritt der Luft etc., folgende Stoffe erhalten werden:

Ulmin	$C_{40} H_{16} O_{14}$
Ulminsäure	$C_{40} H_{14} O_{12}$
Humin	$C_{40} H_{15} O_{15}$
Huminsäure	$C_{40} H_{12} O_{12}$
Glucinsäure	$C_8 H_5 O_5$
Apoglucinsäure	$C_{18} H_9 O_8$
unkrystallisirbarer Zucker	$C_{12} H_{11} O_{11}$
Ameisensäure	$C_2 H O_3$.

5) Dass der Rohrzucker unter Einfluss der Hefe und verschiedener Fermenten in Frucht- oder Traubenzucker, in Milchsäure und Mannit, in Buttersäure etc. übergeführt werden kann, ist bereits im allgemeinen Theile §. 181, 182, 183 und 197 mitgetheilt worden. Ueber die Veränderungen des Rohrzuckers unter dem Einfluss Stickstoff-haltiger Körper vergl. man auch *Hochstetter* (Erdm. und March. Journal 29; 34); der Rohrzucker ist direct nicht gährungsfähig, sondern geht vorher in Frucht- oder Traubenzucker über (org. Chemie I. Aufl. 327).

Rohrzuckerlösungen von 1,150 spez. Gewicht gehen unter der Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments bei gewöhnlicher Temperatur unter gewissen Umständen sehr schnell in eine Art schleimige Gährung über, so dass die Masse in sehr lange Faden

ausgezogen werden kann; Gasentwicklung wird dabei nicht beobachtet. Der Rohrzucker verschwindet nach und nach, unter Bildung eines Gummi-artigen, von Dextrin jedoch verschiedenen Schleims, von Syrupzucker und einer höchst geringen Menge Milchsäure (?). Später treten andere Zersetzungen ein (*Ventzke*).

Nach *Liebig* soll sich der Rohrzucker im thierischen Körper in Fett, unter Sauerstoffabscheidung, ähnlich wie der Stärke, umwandeln.

6) Wird der Zucker vorsichtig auf 160° erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer durchsichtigen, klaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer unkrystallisirbaren Masse erstarrt. Derselbe ist unkrystallisirbarer Zucker, *Caramel* nach *Mitscherlich*, oder Gerstenzucker der Conditoren. Wird der Zucker auf 210 bis 220° erhitzt, so nimmt er eine braune Farbe an, bläht sich auf, und verwandelt sich unter Verlust von 2 At. Wasser in eine schwarze, poröse Masse, welche von *Peligot Caramel* genannt wird. Ausser Wasser entwickelt sich, wenn die Erhitzung vorsichtig geleitet wird, kein anderes Produkt. Um den Caramel rein zu erhalten, wird die schwarze Masse in Wasser gelöst, und aus der Lösung der Caramel durch Weingeist gefällt. Der noch vorhandene Zucker und eine bitter schmeckende Substanz bleiben in der Lösung.

Der *Caramel* ist ein schwarzes, geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser mit dunkler Farbe löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Er besteht nach *Peligot* aus C 46,6 H 6,1 O 47,2 $= C_{12} H_9 O_9$. Die wässerige Lösung geht nicht in Gährung über; sie fällt Bleiessig und Barytwasser; die Barytverbindung enthält 20—21 % Baryt.

Bei der trockenen Destillation gibt der Zucker die gewöhnlichen Produkte, und ein aus 3 Theilen Kohlenwasserstoff-, Wasserstoff- und Kohlenoxydgas und 1 Theil Kohlensäure bestehendes Gasgemenge; als Rückstand bleibt eine sehr lockere Kohle. Ein inniges Gemenge von Kalk und Zucker gibt bei der Destillation, wie die Stärke, Aceton, Metaceton und Kohlensäure (§. 168).

7) Wird Sauerstoffgas über ein inniges, auf 140—150° erwärmtes Gemenge von Rohrzucker und Platinmohr geleitet, so verbrennt der Zucker langsam unter Bildung von Kohlensäure und Wasser; bei 250° geht die Verbrennung vollständig von von statten (*Reiset* und *Millon* Erdmann und March. Journal 29; 365).

Concentrirte Salpetersäure verhält sich zum Rohrzucker, wie zur Stärke; es bilden sich: Kleesäure, Zuckersäure und Kohlen-

säure, deren Quantitäten, je nach der Concentration der Säuren verschieden sind (s. Kleesäure und Zuckersäure).

Uebermangansaures Kali verwandelt eine Zuckerlösung ohne Gasentwicklung und unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in kleesaures Kali (*Liebig* und *Pelouze* Annal. der Pharmaz. 19; 278).

Eine Zuckerlösung mit Kupferoxydsalzen und Kali vermischt, reducirt das Oxyd erst nach längerem Kochen zu Oxydul, unter Bildung von Ameisensäure (s. Kupferprobe).

8) Nach *Liebig* (Pogg. Annal. 15; 570) wird trockener Zucker durch trockenes Chlorgas bei 100° nicht verändert. Wird der Zucker bis zum Schmelzen erhitzt und Chlorgas darüber geleitet, so entwickelt sich augenblicklich Salzsäure, und die Masse nimmt eine schwarze Farbe an; zuletzt bleibt ein schwarzer, kohliger Rückstand, welcher viel Chlor enthält.

Fein gestossener Zucker soll durch Chlorgas, unter Entwicklung von Kohlensäure, in eine braune, eigenthümlich stark riechende, an der Luft zerfliessliche Masse verwandelt werden, welche Salzsäure enthält. Feuchtes Chlorgas mit Zucker in Berührung gebracht, soll dessen Form nicht verändern; dagegen aber soll sich ein starker Geruch nach Salzäther entwickeln. Nach *Simonin* wird eine Zuckerlösung durch Chlor zersetzt, unter Bildung von Zuckersäure und Chlorwasserstoffsäure.

9) Schwefelsäurehydrat bräunt in der Kälte den Rohrzucker ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Die erhaltene Masse löst sich vollständig in Wasser; wird aus der Lösung die Schwefelsäure durch Kalk gefällt, so bleibt in der Auflösung eine braune, süsslich schmeckende Substanz, welche nach dem Abdampfen zurückbleibt, und beim Anzünden unter Entwicklung von schwefliger Säure verbrennt (s. Zuckerschwefelsäure).

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt den Zucker unter Bildung von Kleesäure. Wird der Zucker längere Zeit mit Kalilauge gekocht, so bildet sich nach *Peligot* eine eigenthümliche Säure, welche er Kalizuckersäure genannt hat. Nach *Brendecke* wird der Rohrzucker, wenn er lange Zeit (ein Jahr) bei abgehaltener Luft mit reiner Kalilösung (1 Theil Kali, 6 Theilen Zucker und 30 Theilen Wasser) in Berührung bleibt, nur theilweise zersetzt. Ein Theil jedoch geht in eine Säure (Zuckersäure?) über, während ein anderer Theil in nicht krystallisirbaren Zucker verwandelt wird.

§. 322. *Verbindungen des Zuckers mit den Basen. Saccharate.* Der Zucker verbindet sich sehr leicht mit den Basen. Die Ver-

bindungen wurden hauptsächlich von *Brendecke*, *Souberain* und *Braconnot* untersucht.

Zuckerkali. Zu einer in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung von Rohrzucker wird nach dem Erkalten so lange eine Lösung von reinem Kali in Weingeist gesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird mit heissem Weingeist gewaschen, und die erhaltene zähe Masse in einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Zuckerkali ist vollkommen weiss, zerreiblich, und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Es ist durchscheinend, besitzt einen glänzenden Bruch, und reagirt und schmeckt stark alkalisch; der süsse Geschmack des Zuckers ist verschwunden. Im Wasser und in wässeriger Kalilösung löst sich das Zuckerkali in jedem Verhältniss auf; in absolutem Weingeist ist es nur wenig löslich, aber leicht löslich in einer weingeistigen Zuckerlösung; bei 100° schmilzt es zu einer zähen Masse. Es besteht aus:

			gefunden.
1 At. Kali	47,2	12,62	12,6
2 „ Zucker	324,0	87,38	87,4
1 „ Zuckerkali	371,2	100,00	100,0.

$KO, 2 (C_{12} H_{10} O_{10}) = 2 KO, C_{24} H_{18} O_{18} + 2$ aq. *)

Bei 110° beginnt die Zersetzung des Zuckerkalis, indem es sich dunkel färbt. Beim Verbrennen bläht es sich stark auf. Durch die Kohlensäure der Luft wird die Verbindung theilweise leicht zersetzt, ganz nur langsam und in gepulvertem Zutande. Wird aber in eine verdünnte wässerige Lösung Kohlensäuregas geleitet, und die Lösung einige Zeit stehen gelassen, so wird durch Abdampfen der vom kohlensauren Kalk getrennten Flüssigkeit, vollkommen reiner Rohrzucker erhalten.

Zuckernatron. Wird wie die Kaliverbindung erhalten, mit der es auch in den Eigenschaften übereinkommt. Es besteht aus:

			gefunden.
1 At. Natron	31,2	8,73	8,2
2 „ Zucker	324,0	91,27	91,8
1 „ Zuckernatron	355,2	100,00	100,0.

$NaO, 2 C_{12} H_{10} O_{10} = NaO, C_{24} H_{18} O_{18} + 2$ aq. *Brendecke.*

Nach *Souberain* enthält die Verbindung nur 7,38 p. c. Natron, und ihre Formel ist wahrscheinlich $NaO, HO, C_{24} H_{18} O_{18} + 3$ aq.

*) *Souberain* bezweifelt die angegebene Zusammensetzung und hält die Formel $KO, C_{24} H_{18} O_{18} + 3$ aq. $= KO, HO\ C_{24} H_{18} O_{18}$, 2 aq. für die richtige, ausgehend von der Ansicht, dass die Formel für Wasser-freien Zucker $C_{12} H_9 O_9$ sei.

Zucker-Ammoniak. Wird Ammoniakgas mit fein zerriebenem Zucker über Quecksilber in Berührung gebracht, so wird es absorbirt. Der Zucker zieht sich zu einer weissen, mit dem Messer schneidbaren Masse zusammen, welche schwach nach Ammoniak riecht. An der Luft zersetzt sich diese Verbindung vollständig; das Ammoniak entweicht als Gas, während der Zucker unverändert zurückbleibt. Diese Verbindung besteht aus 90,21 Zucker, 4,72 Ammoniak und 5,0 Wasser, oder aus 2 At. Zucker, 2 At. Wasser und 1 At. Ammoniak.

Einfach Zuckerbaryt. Eine concentrirte wässerige Lösung von Barythydrat wird mit einer Zuckerauflösung bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich sehr kleine, perlmutterglänzende, körnige, blättrige Krystalle ab von einfach Zuckerbaryt. Dieselben bestehen nach *Brendecke* aus:

			gefunden.
1 At. Baryt	76,6	31,90	31,2
1 „ Zucker	162,0	69,10	68,8
1 „ Zuckerbaryt	238,6	100,05	100,0.

$Ba\,O,\ C_{12}\,H_{10}\,O_{10} = Ba\,O,\ C_{12}\,H_9\,O_9 + aq.$

Nach *Souberain* bestehen die Krystalle aus:

			gefunden.		
24 At. Kohlenstoff	14,4	29,1	29,0	28,75	29,4
22 „ Wasser	19,8	39,9	40,0	40,30	40,2
2 „ Baryt	153,2	30,9	30,8	30,90	30,1
	187,4	100,0	100,0	100,00	100,0.

$2\,Ba\,O,\ C_{24}\,H_{18}\,O_{18} + 4\,aq. = 2\,(Ba\,O,\ H\,O) + C_{24}\,H_{18}\,O_{18},\ 2\,aq.$

Der Zuckerbaryt ist in kaltem Wasser schwer löslich, und unlöslich in kochendem, so wie im Weingeist; dagegen löst er sich in einer wässerigen Zuckerlösung leicht auf. Er reagirt alkalisch, schmeckt wie reiner Baryt, und verliert über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° nichts an seinem Gewicht.

Zweifach Zuckerbaryt. Zu einer Auflösung von Rohrzucker in concentrirtem Barytwasser wird so lange Weingeist gesetzt, als noch ein Niederschlag von zweifach Zuckerbaryt entsteht. Derselbe besteht aus:

			gefunden.
1 At. Baryt	76,6	18,98	18,5
2 „ Zucker	324,0	81,02	81,5
1 „ zweifach Zuckerbaryt	400,6	100,00	100,0

$Ba\,O,\ 2\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$ (*Brendecke*) *).

*) Diese Verbindung konnte *Souberain* nicht erhalten. Der Niederschlag, der

Zweifach Zuckerbaryt erscheint als eine harzige Masse, welche sich, frisch präcipitirt, in kaltem Wasser und in wässerigem Weingeist leicht löst, getrocknet aber schwer löslich ist. Er reagirt und schmeckt alkalisch.

Werden beide Barytverbindungen schnell erhitzt, und die Erhitzung schnell unterbrochen, so hat sich der Zucker zersetzt, und ist in Moder übergegangen. Aus den Barytverbindungen wird der Zucker durch verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden.

Werden Barytkrystalle, Rohrzucker und einige Theile Wasser bis zum Sieden erhitzt, so gesteht das Ganze nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse (*Brendecke*).

Einfach Zuckerkalk. 1) Zu Kalkbrei wird so lange dicker Rohrzuckersyrup gesetzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, und aus der Lösung der Zuckerkalk durch 81prozentigen Weingeist gefällt.

2) Zuckerkali wird mit einer Auflösung von Chlorcalcium vermischt, und die Mischung durch Weingeist präcipitirt. Das erhaltene zähe Präcipitat wird mit Weingeist ausgewaschen, zwischen Löschpapier stark auspresst, und unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung besteht nach *Brendecke* aus:

				gefunden.
1 At.	Kalk	28	14,84	14,3
1 „	Zucker	162	85,16	85,7
1 „	Zuckerkalk	190	100,00	100,0.

$$CaO, C_{12}H_{10}O_{10} = CaO, C_{12}H_9O_9, aq.$$

Nach *Souberain* besteht die Kalkverbindung aus:

				gefunden.			
24 At.	Kohlenstoff	144	36,1	35,8	35,8	36,3	36,6
22 „	Wasser	198	49,6	48,8	49,8	49,7	49,2
2 „	Kalk	56	14,3	44,6	14,4	14,2	
1 „	Zuckerkalk	398	100,0	100,0	100,0	100,0.	

$$2\,CaO, C_{24}H_{18}O_{18} + 4\,aq. = 2\,(CaO, HO) + C_{24}H_{18}O_{18} + 2\,aq.$$

Der Zuckerkalk lässt sich getrocknet leicht zu einem weissen, feinen Pulver zerreiben, schmeckt Kalk-artig und reagirt alkalisch; er ist gelb, durchsichtig und von muschligem Bruch. Er löst

durch Fällung mit Weingeist entsteht, enthielt 30 % Baryt. Wird zu einer concentrirten Mischung von 25 Theilen Zucker und 5 Theilen Baryt eine grosse Menge Holzgeist gesetzt, so entsteht kein Niederschlag.

sich im frisch gefällten Zustande in kaltem Wasser und in wässerigem Weingeist, und besonders in einer weingeistigen Zuckerlösung leicht auf; getrocknet löst er sich nur langsam im Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Kochen die Verbindung gallertig aus; nach dem Erkalten löst sie sich wieder auf; auch ein Zusatz von Stärkezucker, Milchzucker, Mannit oder Rohrzucker bewirkt bei 50 bis 60° die Lösung.

Anderthalb Zuckerkalk. 1) Ein inniges Gemenge von gleichen Theilen reinem Kalk und Rohrzucker wird mit $\frac{1}{2}$ Theilen Wasser vermischt, wobei sich die Temperatur von 16 bis auf 40° erhöht. Die erhaltene körnige Masse wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit Weingeist gefällt *(Brendecke)*.

2) Diese Verbindung bildet sich immer, wenn Zucker mit einem Ueberschuss von Kalk zusammengebracht wird; sie wird daher nach *Souberain* am einfachsten durch Vermischen einer Zuckerlösung mit einem Ueberschuss von Kalkmilch erhalten. Die erhaltene Kalkverbindung wird bei 100° in einem Kohlensäure-freien Luftstrom getrocknet.

Nach *Souberain* besteht die Verbindung aus:

				gefunden.			
24 At. Kohlenstoff	144	33,8	32,9	33,7	33,8	33,5
22 „ Wasser	198	46,3	46,3	46,6	46,5	46,5
3 „ Kalk	84	20,0	29,14	20,03	20,6	
1 „ Zuckerkalk	426	100,0				

$3\,CaO + 2\,C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,aq. = 3\,(CaO, HO) + C_{24}H_{18}O_{18} + aq.$

Brendecke fand in der Verbindung nur 18,5 % Kalk.

Der anderthalb Zuckerkalk ist weiss und krystallisirt nicht. Wird die Lösung in dünnen Lagen eingetrocknet, so bleiben Blättchen zurück vom Ansehen des arabischen Gummis. Der Zuckerkalk riecht sehr angenehm, ist im kalten Wasser löslich, und scheidet sich beim Erhitzen wieder aus; in wässerigem Weingeist löst es sich schwierig, im starken ist er unlöslich *(Souberain)*. Ist die Verbindung so stark getrocknet, dass sie hellbraun geworden, und wird sie dann schnell erhitzt, so verbrennt sie unter Funkensprühen, wie ein feuchter Teig von Schiesspulver *(Brendecke)*.

Werden beide Kalkverbindungen schnell stark erhitzt, so entwickeln sie einen Geruch nach brennendem, faulem Holz. Wird dann die Erhitzung rasch unterbrochen, so bleibt ein brauner, pulveriger Rückstand, aus welchem Essig Moder abscheidet. Aus beiden Verbindungen kann der Zucker wieder unverändert erhalten werden.

Als *Brendecke* eine Zuckerlösung mit einem Ueberschuss von Kalk behandelte, und die Lösung längere Zeit stehen liess, konnte er weder Aepfelsäure noch Kleesäure, weder Esssigsäure noch Gummi erhalten, sondern nur Zuckersäure nebst unkrystallisirbarem Zucker. Nach *Braconnot* hatte sich aus einer luftdicht verschlossenen Zuckerkalklösung nach 4 Jahren, ein weisser Niederschlag abgesetzt, welcher aus kohlensaurem, kleesaurem und äpfelsaurem (?) Kalk bestand; in der Lösung war unkrystallisirbarer Zucker.

Zucker-Bleioxyd. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd geben mit einer Auflösung von Zuckerkali einen weissen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des letztern wieder löst (*Brendecke*).

Halbzucker-Bleioxyd. Wird zu einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd so lange eine Lösung von anderthalb Zuckerkalk hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, so besteht derselbe nach *Peligot* aus:

$$2\ Pl\,O,\ C_{12}\ H_{18}\ O_9 = Pl\,O,\ C_{24}\ H_{18}\ O_{18}.$$

Dieselbe Verbindung wird auch nach *Berzelius* erhalten, wenn eine Zuckerlösnng mit einem Ueberschuss von Bleioxyd digerirt, oder damit gekocht wird. Aus der filtrirten, kochend heissen Lösung setzen sich nach 24 Stunden in verschlossenen Gefässen weisse Flocken ab, welche im Luft-leeren Raum getrocknet werden müssen, um durch die Kohlensäure der Luft nicht zersetzt zu werden. Sie ist weiss, voluminös, geschmacklos, und weder in kaltem noch kochendem Wasser löslich. Säuren, selbst neutrales, essigsaures Bleioxyd, scheiden unveränderten Zucker aus. Die Verbindung besteht nach *Berzelius* aus:

2 At.	Bleioxyd	58,26	
1 ,,	Zucker	41,74	($C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$).

Verbindung des Rohrzuckers mit Kochsalz. Wird eine Auflösung von 1 Theil Kochsalz und 4 Theilen Zucker langsam verdunstet, so krystallisirt nach *Peligot* (Compt. rendus 1838; 232) zuerst reiner Zucker, und später die Verbindung des Kochsalzes mit Zucker in wohlausgebildeten Krystallen; dieselben besitzen einen süssen Geschmack, zerfliessen an der Luft und bestehen nach *Peligot* aus:

$$2\ C_{22}\ H_{10}\ O_{10},\ aq. = Na\ Chl,\ C_{24}\ H_{18}\ O_{18} + 3\ aq.$$

Nach *Hochstetter* verhindern Salze die Krystallisation des Zuckers.

Mulder fand die bei 100⁰ getrocknete Verbindung zusammengesetzt aus:

			gefunden.
12 At.	Kohlenstoff	18,99	18,76
10 „	Wasserstoff	2,58	2,69
10 „	Sauerstoff	20,70	21,20
2 „	Bleioxyd	57,73	57,15
		100,00	100,00.

Die Verbindung verliert bei 160⁰ 1 At. Wasser, enthält aber dann nach *Berzelius* keinen Zucker mehr (Pogg. Annal. 47; 310). *Peligot* will jedoch aus der bei 170⁰ getrockneten Verbindung noch unveränderten Rohrzucker abgeschieden haben.

Zucker-Kupferoxyd. Eine wässerige Lösung des Zuckerkalis zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getröpfelt, gibt einen hellblauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Zuckerkalis zu einer himmelblauen Flüssigkeit löst. Wird dieselbe erhitzt, so wird sie grün, dann trübt sie sich, wird gelbgrün, gelb, braungelb und braun (s. Kupferprobe). Eine wässerige Lösung von Zuckerkali löst Kupferoxyd mit blauer Farbe auf.

Salpetersaures Silberoxyd und *salpetersaures Quecksilberoxydul* werden wie durch Kali präcipitirt; beim Erhitzen aber scheidet sich metallisches Silber und Quecksilber ab *(Brendecke).*

Syrupzucker.

§. 323. ***Bildung.*** Unter Syrupzucker versteht *Ventzke* die Zuckerart, welche erhalten wird, wenn eine wässerige Lösung von Rohrzucker so lange gekocht wird, bis kein Zeichen irgend einer Polarisation mehr beobachtet wird. Derselbe bildet sich auch bei einer eigenthümlichen Art der schleimigen Gährung. Aus den Versuchen von *Souberain* (s. Rohrzucker) scheint aber mit Bestimmtheit zu folgen, dass dabei Fruchtzucker entsteht, und dass der Syrupzucker von *Ventzke* nur ein Gemenge von Rohrzucker und Fruchtzucker ist. Bei fortgesetztem Kochen würde wahrscheinlich auch bei den Versuchen von *Ventzke* eine Ablenkung nach links eingetreten sein. Man vergleiche jedoch die Versuche beim Rohrzucker.

Da der bei 160⁰ geschmolzene Zucker kein Ablenkungsvermögen besitzt, so betrachtet ihn *Ventzke* identisch mit dem Syrupzucker.

Nicht krystallisirbarer Zucker, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auch Rohrzucker erhalten würde, gab beim Erhitzen in einem Salzbade und mit Oel bedeckt, nach den Versuchen von *Souberain* folgende Ablenkungen in Beziehung auf den mittlern, gelben Strahl, und auf eine Länge von 100 M.M.

Zeit.	Rotation.	Zeit.	Rotation.
a) Anfangs	— 20	c) Anfangs	— 20
nach 24 St.	— 16,17	nach 24 St.	— 11,71
„ 64 „	— 14,7	„ 64 „	— 8,5
„ 100 „	— 7	„ 100 „	— 2,9
„ 140 „	— 2,94	„ 140 „	+ 7
„ 188 „	+ 3,66	„ 188 „	+ 9
b) Anfangs	— 19,5	d) Anfangs	— 20
nach 24 St.	— 14,71	nach 24 St.	— 14,5
„ 64 „	— 11,75	„ 64 „	— 8,5
„ 100 „	— 5,88	„ 100 „	0.
„ 140 „	+ 2,90		

Der Syrup b war mit 1/50 Essigsäure, der c mit 1/100 kohlensaurem Natron, und der d mit Kreide vermischt.

Hieraus geht hervor, dass der nicht krystallisirbare Zucker unter dem Einfluss der Essigsäure und der Alkalien sich schnell verändert, wodurch er sich wesentlich vom Rohrzucker unterscheidet. Sobald aber die Rotation umgekehrt wird und nach links geht, so findet eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem alkalisch gemachten Rohrzucker statt (man vergl. Rohrzucker).

Fruchtzucker.

Wasserfrei: $C_{12} H_{12} O_{12}$.

Ventzke: Erdm. u. March. Journal 25; 65 u. 28; 101.

Mitscherlich: Monatsbericht der Academie Nr. 42.

Ob die Zuckerarten, welche gemeinschaftlich als Fruchtzucker bezeichnet werden, identisch sind, muss durch Analysen und Darstellung von Verbindungen noch ermittelt werden.

§. 324. *Vorkommen.* 1) In den meisten süssen Früchten, namentlich in den völlig reifen Weintrauben, gemeinschaftlich mit Traubenzucker. (Nach *Mitscherlich* soll jedoch in den Früchten wahrscheinlich kein Traubenzucker vorkommen.) Je mehr der Fruchtzucker vorherrscht, desto süsser sind die Weintrauben. 2) Der stets flüssig bleibende Theil des Honigs enthält viel Fruchtzucker *(Ventzke)*.

§. 325. *Bildung.* 1) Bei der Einwirkung der Säuren auf andere Zuckerarten bildet sich neben Traubenzucker stets Fruchtzucker, selbst im Luft-verdünnten Raume bei 65—75°. Oft ist die Quantität des Traubenzuckers so gering, dass seine Abscheidung durch Krystallisation nur sehr schwer erfolgt. 2) Bei der Einwirkung des Ferments auf Rohrzucker, und wahrscheinlich auch auf Milchzucker, bildet sich vor der Gährung nach

Ventzke Fruchtzucker. Sobald die Gährung in vollem Gange ist, polarisirt die Flüssigkeit stets nach links, und behält diese Fähigkeit in abnehmendem Verhältniss bis zur vollständigen Zersetzung des Zuckers. Wie schon bemerkt wurde, ist der Syrupzucker von *Ventzke* wahrscheinlich nur ein Gemenge von Frucht- und Rohrzucker.

Die Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker während der Gährung geht nur allmälig in dem Verhältniss, als die Gährung voranschreitet, von statten. Eine Auflösung von 1 Theil Rohrzucker in 4 Theilen Wasser, welche den polarisirten Lichtstrahl + 38,5 ablenkte, zeigte 50 Minuten nach Beginn der Gährung noch eine Ablenkung von + 12,5 und nach einer Stunde eine gleiche von — 6° (*Souberain* Compt. rendus 17; 752).

§. 326. *Darstellung und Eigenschaften.* Rohrzucker wird durch Ferment in Gährung versetzt; dieselbe wird nach einiger Zeit unterbrochen, die Flüssigkeit wird filtrirt und abgedampft. Der Fruchtzucker verliert, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sein Wasser vollständig. Zieht er an der Luft das verlorne Wasser wieder an, so geht er in Traubenzucker über und krystallisirt; der Theil, welcher nicht krystallisirt, ist nach *Mitscherlich* noch unveränderter Fruchtzucker.

Optische Verhältnisse. Fruchtzucker von 1,245 spez. Gewicht bei 18½° (erhalten durch 2½stündiges Kochen von Rohrzucker mit Weinsteinsäure, und Abscheidung derselben durch kohlensauren Kalk) polarisirt bei der Länge der Schicht von 234 M.M. — 49°. Auf 59—63° erhitzt, ist die Drehung 23—24°, also 25—26° weniger. Dieselbe Zuckerlösung besitzt bei 58—62° ein spez. Gewicht von 1,210—1,215. Eine Fruchtzuckerlösung von gleichem spez. Gewichte bei 18½° gibt eine Drehung von 36,2° links.

Fruchtzucker aus Honig mit so viel Traubenzucker vermischt, dass er eine Abweichung von — 12° zeigt, besitzt, auf 60° erhitzt, nur noch ein Ablenkungsvermögen von — 8. Die Zuckerlösung hatte bei 19° ein spez. Gewicht von 1,083 und bei 60° von 1,070. Eine Lösung von gleichem spez. Gewichte (1,070) besitzt bei 19° ein Ablenkungsvermögen von — 10° (man vergl. Rohrzucker, *Ventzke*).

Fruchtzucker, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker erhalten war, wurde unter den beim Rohrzucker angegebenen Vorsichtsmassregeln der Wärme eines Salzbades ausgesetzt. Er färbte sich stark während des Versuches, und zeigte folgende Polarisationsverhältnisse:

Zeit.	Rotation.	Farbe.
Anfangs	— 20	weiss.
nach 24 St.	— 16	roth.
„ 64 „	— 14,7	rothbraun.
„ 80 „	— 8	dunkelrothbraun.
„ 120 „	— 2,9	schwarz und trübe.
„ 168 „	+ 2,5	schwarz und starker Absatz.

Aus diesen Versuchen von *Souberain* geht hervor, dass der Fruchtzucker sich schneller verändert, als der Rohrzucker, und dass sich während der Veränderungen und in dem Verhältniss, als das Rotationsvermögen nach links abnimmt, der Zucker immer dunkler wird. Da nun der Rohrzucker nach anhaltendem Kochen nach links polarisirt, und nach und nach wieder nach rechts geht, so scheint hieraus hervorzugehen, dass durch Einwirkung von Wasser und Wärme der Rohrzucker in Fruchtzucker übergeführt werde.

Der Fruchtzucker ist direct gährungsfähig.

1 At. Fruchtzucker	=	2 At. Weingeist	$C_8\ H_{12}\ O_4$
$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$		4 „ Kohlensäure	$C_4\ \ O_8$
			$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

Dextrinzucker.

§. 327. Nach *Ventzke* (Erdm. und March. Journal 25; 81) bildet sich, wenn Stärke, sei es durch Diastase oder durch Säure, in Dextrin und zuletzt in Traubenzucker übergeht, unter allen Umständen unkrystallinischer Zucker, gleichsam das Mittelglied zwischen beiden Substanzen. Der im Handel vorkommende Stärkesyrup besteht, richtig dargestellt und befreit von einigen färbenden Substanzen, grösstentheils daraus. Diesen Zucker nennt *Ventzke Dextrinzucker*. Weingeist zieht aus dem Stärkezucker den Dextrin- und Traubenzucker aus, mit Zurücklassung des Dextrins. Wird der Traubenzucker abgeschieden, so bleibt der Dextrinzucker zurück, dessen Polarisationsvermögen beim Rohrzucker in der Note S. 406 angegeben ist.

Aus Auflösungen von Trauben- und Dextrinzucker krystallisirt der Traubenzucker heraus. Enthält aber die Auflösung noch Dextrin, so wird die Krystallisation lange aufgehalten.

Der Dextrinzucker ist direct gährungsfähig. Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung des Dextrinzuckers, im Falle derselbe wirklich existirt, gleich dem Fruchtzucker $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ und geht durch Aufnahme von 2 At. Wasser in krystallisirten Stärkezucker über.

Traubenzucker.

Stärkezucker, Krümmelzucker.

Wasserfrei: C_{12} H_{12} O_{12}.
Atomgewicht: H = 1 . 180. O = 100 . 2265.
100 Theile: C 40,00 H 6,66 O 53,34.
Krystallisirt: C_{12} H_{12} O_{12} + 2 aq.
Atomgewicht: H = 1 . 198. O = 100 . 2489.
100 Theile: C 36,36 H 7,07 O 56,57 *).

Saussure: Pogg. Annal. 12; 265.
Brunner: ibid. 34; 332.
Guerin: ibid. 37; 149.
Ventzke: Erdm. und March. Journal
Souberain: ibid. 26; 498.
Peligot: Erdm. und March. Journal 15; 84.

§. 328. *Vorkommen und Bildung.* Die süssen Früchte, wie die Weintrauben, Kirschen, Pflaumen, Feigen, Kastanien, ent-

---

*) Der Traubenzucker ist von verschiedenen Chemikern analysirt worden, so von *Saussure, Prout, Guerin-Varry* und *Peligot.* Folgendes sind die Resultate:

	Traubenzucker.	Stärkezucker.			
	Saussure.	*Saussure.*	*Prout.*	*Guerin.*	*Guerin.*
Kohlenstoff	36,71	37,29	36,2	36,47	36,36
Wasserstoff	6,78	6,84	63,8	7,04	63,64
Sauerstoff	56,51	55,87		56,50	
	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00.

	Honigzucker.	Harnzucker.		
	Prout.		*Peligot.*	
Kohlenstoff	36,36	36,4	36,8	36,7
Wasserstoff	63,64	7,4		7,3
Sauerstoff		56,2		56,0
	100,00	100,0		100,0.

Bei 100° verliert der Traubenzucker 2 At. Wasser und entspricht dann der Formel C_{12} H_{12} O_{12}. *Peligot* gibt für den Traubenzucker und seine Verbindungen folgende Formeln:

Krystallisirter Traubenzucker	C_{24} H_{21} O_{21} + 7 aq.
Zucker bei 100° getrocknet	C_{24} H_{21} O_{21} + 3 aq.
Bleiverbindung	C_{24} H_{21} O_{21} + 6 Pl O.
Kochsalzverbindung	C_{24} H_{21} O_{21} + Na Chl + 5 aq.

(Man vergl. unten: Verbindungen.)

halten neben Fruchtzucker, Traubenzucker. (Nach *Mitscherlich* ist es jedoch noch zweifelhaft, ob sich in den Früchten Traubenzucker vorfindet.) Die süsse Flüssigkeit, welche im trockenen Sommer die obere Fläche der Blätter des Lindenbaums und ohne Zweifel auch andere Bäume bedeckt, enthält nach den Beobachtungen von *Langlois* (Erdm. u. March. Journal 29; 444), neben unkrystallisirbarem Zucker, Traubenzucker. In den Monaten Mai und Juni 1842 war diese Absonderung so reichlich, dass von einer Linde mittlerer Grösse mehrere Kilogramm Saft erhalten werden konnten. *Kirchhof* (Schweiggers Journal 14; 389) zeigte zuerst, dass die Stärke durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in diese Zuckerart übergehe. Dass die gleiche Umwandlung auch die Stärke unter dem Einflusse der Diastase erleidet, ist bereits bei der Stärke angegeben. Der Traubenzucker entsteht ferner durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser (§. 273) und Milchzucker (§. 316). Der Traubenzucker findet sich ferner im Honig neben Fruchtzucker. Da der Nektar der Blumen, welcher den Bienen besonders zur Nahrung dient, Rohrzucker enthält, so muss die Umänderung desselben in Trauben- und Fruchtzucker in den Bienen erfolgen. In der zuckerigen Harnruhr gehen die indifferenten Pflanzenverbindungen, wie Stärke, Rohrzucker, Gummi etc. in Traubenzucker über; diese Umwandlung erfolgt schon im Magen; der Traubenzucker wird durch den Harn entleert. Aus den Versuchen, welche *Kersting* angestellt hat, geht hervor, dass sowohl gewöhnlicher Zucker, als Milchzucker unverändert im Urin wieder gefunden werden, wenn man sie in Venen einspritzt oder auch nur in den Sack des Peritonäums bringt. Wird dagegen der Zucker in den Darmkanal gebracht, so finden sie sich nicht im Urin. Hiemit stimmen auch die Versuche überein, welche *Bernard* und *Barreswil* (Compt. rendus 18; 783) erhalten haben.

In manchen Fällen scheint in der Harnruhr kein Traubenzucker gebildet zu werden. *Biot* hat diabetischen Harn untersucht, der Zucker enthielt, aber den polarisirten Lichtstrahl nicht nach rechts ablenkte. Einen ähnlichen Harn untersuchte auch *Ventzke*. Derselbe gährte lebhaft nach Zusatz von Hefe, und zeigte statt einer Ablenkung nach rechts, eine nach links von 1,5°; und es bedurfte einen bedeutenden Zusatz von Traubenzucker, um die Ablenkung nach links aufzuheben. Der Harn war dunkel gefärbt, hatte ein grosses spezifisches Gewicht und war reich an Harnstoff. Vielleicht enthält ein solcher Harn Fruchtzucker. Ich hatte ebenfalls schon mehrmalen Harnzucker gehabt, welcher nach Monaten nicht krystallisirte. Nach sehr langem Stehen jedoch entstanden Krystalle von Traubenzucker; nach den Beobachtungen von

Mitscherlich geht Fruchtzucker durch Wasseraufnahme in Traubenzucker über.

§. 329. *Darstellung.* 1) *Aus dem Traubensafte.* Der frisch ausgepresste Saft wird mit Kalk gesättigt; die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abgegossen, der Saft mit Eiweiss aufgekocht, dann abgeschäumt, und bis zum spezif. Gewicht von 1,320 abgedampft. Nach einigen Tagen gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche ausgepresst, in Wasser gelöst, und durch Kochen mit Knochenkohle raffinirt wird.

2) *Aus dem Honig.* Der Honig ist ein Gemenge von Frucht- und Traubenzucker; je körniger derselbe, desto mehr vom letztern enthält er. Der Honig wird mit Weingeist behandelt, in welchem sich der Fruchtzucker löst, während der Traubenzucker grösstentheils ungelöst bleibt. Durch Auflösen, Umkrystallisiren, Kochen mit Kohle oder Klären mit Eiweiss wird derselbe gereinigt.

3) *Diabetischer Zucker.* Der diabetische Harn wird mit etwas basisch kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt, dann filtrirt und durch Schwefelwasserstoff das vorhandene Blei gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist von 85 % digerirt. Die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten den Traubenzucker in Krystallen *).

4) *Zucker aus Holzfaser.* 6 Theile zerschnittene Leinwand werden nach und nach, unter Vermeidung jeder Erhitzung, mit 8½ Theilen Schwefelsäurehydrat innig gemischt, und die Mischung unter öfterm Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Die erhaltene klebrige Masse wird mit 16—20 Theilen Wasser vermischt, dann 8—12 Stunden, oder so lange, unter steter Erneuerung

---

*) Um den Harnzucker zu erhalten, muss der Harn bei sehr gelinder Wärme abgedampft werden. Wird derselbe in der Siedhitze verdunset, so zersetzt sich der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak, und der Zucker verwandelt sich durch die Einwirkung des Ammoniaks in eine dunkle, unkrystallisirbare Masse. Enthält der Harn nur wenig Zucker, wie diess der Fall ist, wenn dem Kranken die Stickstoff-freien Nahrungsmittel entzogen werden, so lässt sich derselbe erhalten, wenn der abgedampfte Harn mit Weingeist von 85 % extrahirt, und die weingeistige Lösung mit einer Auflösung von Kalihydrat in Weingeist vermischt wird. Der Niederschlag von Harnzucker-Kali wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgewaschen, dann in Weingeist von 60—70 % gelöst, und die Lösung genau mit Schwefelsäure versetzt. Der Zucker bleibt im Weingeist gelöst, und kann durch Abdampfen erhalten werden. Dieser Zucker enthält oft noch Stickstoff (oder Ammoniak ?), und entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak.

des verdampfenden Wassers, gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit dem doppelten Volumen Weingeist gemischt, keinen Niederschlag mehr gibt. Die Säure wird sodann durch kohlensauren Baryt entfernt, hierauf filtrirt, und die Lösung zur Krystallisation verdunstet.

5) *Zucker aus Stärke.* a) *Durch Behandlung mit Schwefelsäure.* 100 Theile reines Stärkmehl werden mit 400 Theilen Wasser und 3—4 Theilen Schwefelsäure 7—9 Stunden, unter starkem Umrühren und Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht. Ist die Umwandlung in Zucker erfolgt, so wird die Säure durch Baryt präcipitirt, und die klare Lösung zur Krystallisation verdunstet. b) *Durch Einwirkung von Diastase.* 100 Theile Stärke werden mit 400 Theilen kaltem Wasser angerührt, und das Gemenge unter fortwährendem Umrühren in 2000 Theile kochendes Wasser gebracht. Ist der entstandene dünne Kleister auf $+ 65^0$ abgekühlt, so werden 2 Theile Diastase (S. 369), welche zuvor in 20 Theilen kaltem Wasser gelöst werden, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird hierauf einige Zeit in einer Temperatur von $50—60^0$ gelassen, und dann rasch bis zum spezif. Gewichte von 1,310 eingedampft. Nach einigen Tagen hat sich die Syrup-artige Flüssigkeit in eine körnige Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Weingeist von 75^0 geschüttelt, die weingeistige Lösung wird von dem abgeschiedenen Dextrin getrennt, im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet, und im Vacuum der Luftpumpe krystallisiren gelassen. Durch Auflösen, Behandlung mit Kohle etc. wird der so erhaltene Traubenzucker gereinigt. Statt 2 Theilen Diastase können auch 35 Theile Malz angewandt werden.

§. 330. *Eigenschaften.* Der reine Traubenzucker ist weiss, geruchlos, kracht zwischen den Zähnen, ist leicht zerreiblich, schmeckt weniger süss, als der Rohrzucker, krystallisirt Blumenkohl-artig und in rhomboidalen Prismen. Sein spez. Gewicht ist 1,386. Er löst sich in kochendem Wasser in jedem Verhältniss; 100 Theile Wasser von $23{,}5^0$ lösen 63,25 Theile Stärkezucker und nach *Berzelius* 75 Theile Weintraubenzucker; vom kalten Wasser bedarf er $1\frac{1}{3}$ seines Gewichts. In Wasser-freiem Weingeist ist er unlöslich; löslich in Wasser-haltigem, und um so leichter, je mehr Wasser dem Weingeist beigemischt ist. Krystallisirt der Traubenzucker aus einer weingeistigen Lösung, so hält er den Weingeist sehr lange zurück. Bei 60^0 fängt er an Wasser zu verlieren, bei 70^0 ist er teigig und bei 100^0 gleicht er einem dicken Syrup. Wird er eine Stunde lang in dieser Temperatur gelassen, so bleibt er im Wasser-freien Zustande (C_{12} H_{12} O_{12}) zurück. Er gleicht dann dem Dextrinzucker. Wird der Wasser-freie Trauben-

zucker wieder in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der wässerigen Lösung wieder gewöhnlicher Traubenzucker.

Optische Verhältnisse des Traubenzuckers. Eine Auflösung von 25 Theilen Traubenzucker in 75 Theilen Wasser, deren spezif. Gewicht 1,095 ist, enthält, wenn das Krystallwasser zu dem Auflösungswasser gerechnet wird: 22,75 Theile Wasser-freien Zucker und 77,25 Theile Wasser. Eine solche Auflösung polarisirt + 46⁰ (s. Rohrzucker, Note). Eine Rohrzuckerlösung von 22,75 % Zuckergehalt polarisirt + 50,7⁰, oder 4,7⁰ mehr.

Mit einer 25prozentigen Rohrzuckerauflösung verglichen, polarisiren 25 Prozent Traubenzucker (C_{12} H_{14} O_{14}) 10⁰ weniger rechts.

Der Traubenzucker — 2 At. chemisch gebundenes Wasser, hat also sehr nahe dieselbe Ablenkung, wie der Rohrzucker.

Die Verbindung des Traubenzuckers mit Chlornatrium (s. unten) nach der Formel Na Chl + 2 (C_{12} H_{12} O_{12}) + 2 aq. enthält in 100 Theilen 82,46 Theile Wasser-freien Traubenzucker. Eine Auflösung von 25 Theilen dieser Verbindung in 75 Theilen Wasser, welche 20,62 Theile Wasser-freien Traubenzucker enthält, hat eine Ablenkung von + 41⁰. Die gleiche Ablenkung hat eine Auflösung von 20,62 Theilen Wasser-freier Traubenzucker in 79,38 Theilen Wasser, woraus hervorgeht, dass der Traubenzucker in seiner Verbindung mit Kochsalz unverändert enthalten ist (*Ventzke*).

Ueber das Ablenkungsvermögen des festen Honigzuckers sind von *Souberain* folgende Versuche gemacht worden: (Alle Syrupe bestanden aus 2 Theilen Zucker und 1 Theil Wasser, und wurden in demselben Salzbade erhitzt. Die Ablenkung bezieht sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 M.M.)

	Zeit.	Rotation.	Farbe.
a)	Anfangs	+ 47⁰	weiss.
	nach 40 St.	+ 47	citronenfarbig.
	„ 80 „	+ 46	„
b)	Anfangs	+ 47	weiss.
	nach 40 „	+ 47	citronenfarbig.
	„ 80 „	+ 47	„
c)	Anfangs	+ 46	weiss.
	nach 40 „	+ 46	braun.
	„ 80 „	+ 46	schwach gelb.
d)	Anfangs	+ 46	weiss.
	nach 40 „	+ 46	braun.
	„ 80 „	+ 45,5	citronengelb.
e)	Anfangs	+ 47	weiss.
	nach 40 „	+ 47	dunkelbraun.
	„ 80 „	+ 11	sehr braun.
f)	Anfangs	+ 47	weiss.
	nach 40 „	+ 14	sehr dunkel.
	„ 80 „	+ 10	fast schwarz.

Der Syrup a war mit Oel bedeckt; der b ohne Oel; der c mit Oel und 1/50 Essigsäure; der d ohne Oel und 1/50 Essigsäure; der e mit Oel und 1/50 kohlensaurem Natron, und der f ohne Oel mit 1/50 kohlensaurem Natron.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Traubenzucker sehr beständig ist, und dass diese Beständigkeit durch Säuren nicht verändert wird; dagegen aber wird er unter dem Einfluss der Basen sehr leicht zersetzt.

§. 331. *Zersetzungen.* Der Traubenzucker ist direct gährungsfähig, und zerfällt durch die Einwirkung der Hefe in Kohlensäure und Weingeist (§. 178). *Guerin* hat die Gährungsprodukte des Stärkezuckers quantitativ bestimmt. Der Traubenzucker wurde in dem 10fachen Gewichte reinem Wasser gelöst, und durch Bierhefe bei 25—32° in Gährung versetzt. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, dass sowohl der Zucker durch Diastase dargestellt, als der durch Schwefelsäure erhalten sich vollkommen gleich verhalten. Die Resultate waren beim:

Diastasezucker	Kohlensäure	10,572
	Weingeist	11,071
Schwefelsäurezucker	Kohlensäure	10,632
	Weingeist	11,066.

oder 100 Theile Traubenzucker $C_{12}H_{14}O_{14}$	=	Kohlensäure	42,288
		Weingeist	44,284
		Wasser	9,800
			96,372.

Resultate, welche mit der §. 178 aufgestellten Zersetzungsformel übereinstimmen. Der Verlust von 3,628 Prozent rührt von der Bildung der Essigsäure, Milchsäure und einiger andern Produkte her, welche nie ganz vermieden werden kann.

2) In hoher Temperatur, sowohl bei Zutritt der Luft, wie bei der trockenen Destillation mit und ohne Kalk, verhält sich der Traubenzucker wie Rohrzucker und Stärke.

Nach *A. Stürenberg* (Annal. der Pharmaz. 29; 291) bildet sich beim Kochen einer Traubenzuckerlösung mit Bleisuperoxyd basisch ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd.

½ At. Zucker	$C_6 H_6 O_6$	=	2 At. Ameisensäure	$C_4 H_2 O_6$
+ 8 „ Sauerstoff	O_8		2 „ Kohlensäure	$C_2 \quad O_4$
	$C_6 H_6 O_{14}$		4 „ Wasser	$H_4 O_4$
				$C_6 H_6 O_{14}$.

Die Kohlensäure entsteht ohne Zweifel aus der Ameisensäure durch die Einwirkung des Superoxyds.

Salpetersäure verwandelt den Traubenzucker in Kleesäure und Zuckersäure. -- Die Einwirkung des Chlors und Broms ist nicht bekannt.

3) Ueber die Veränderungen, welche der Traubenzucker durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet, hat *Malaguti* Versuche angestellt, und gefunden, dass Ulmin und Ameisensäure gebildet werden. *Malaguti* hat jedoch seine Versuche mit Rohrzucker angestellt, und angenommen, dass derselbe vor der Zersetzung sich in Traubenzucker verwandle, was aber nicht der Fall ist, indem Fruchtzucker gebildet wird.

4) Der krystallisirte Traubenzucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Färbung auf, und bildet nach *Peligot* mit derselben die Zuckerschwefelsäure.

	2 At.	Traubenzucker	$C_{24}\ H_{24}\ O_{24}$
—	4 „	Wasser	$H_4\ O_4$
=			$C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$
+	1 „	Schwefelsäure	$S\ O_3$
=	1 „	Zuckerschwefelsäure	$C_{24}\ H_{20}\ O_{20} + S\ O_3$.

Durch dieses Verhalten zur Schwefelsäure unterscheidet sich der Traubenzucker wesentlich vom Rohrzucker.

5) Während der Rohrzucker durch die Einwirkung verdünnter Alkalien selbst beim Kochen wenig verändert wird, erleidet der Traubenzucker beim Erhitzen mit Alkalien sogleich eine Zersetzung, indem sich ein brauner Absatz bildet. Bei Anwendung concentrirter Kalilauge wird der Traubenzucker vollkommen zersetzt (s. die optischen Verhältnisse); dabei bilden sich nach *Peligot* zwei Säuren: *Glucinsäure* und *Melasinsäure*.

§. 332. *Verbindungen.* Der Traubenzucker zeigt zu den Alkalien eine geringere Verwandtschaft als der Rohrzucker.

Traubenzuckerkali. Wird eine aus gleichen Theilen Kali und Wasser bestehende Kalilösung mit 2 Theilen Traubenzucker vermischt, so steigt die Temperatur um mehrere Grade. Eine Kalilauge von 1 Theil Kali und 3 Theilen Wasser löst fast ein gleiches Gewicht Stärkezucker schnell auf; die erhaltene Lösung wird aber, selbst bei abgehaltener Luft, bald dunkel, und verliert in demselben Verhältnisse die alkalische Reaction. Wird aber zu einer weingeistigen Stärkezuckerlösung eine weingeistige Kalilösung gesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der mit Wasser-freiem Weingeist ausgewaschen, und mit Wasser-freiem Weingeist bedeckt, keine merkliche Veränderung erleidet. Unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet, besteht die Verbindung aus:

				gefunden.
1 At.	Kali	47,2	11,64	11,9
2 „	Zucker	360,0	88,36	88,1
1 „	Zuckerkali	407,2	100,00	100,0.

$K O, 2 C_{12} H_{12} O_{12}$.

Die Verbindung schmeckt und reagirt stark alkalisch und nicht süss; sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser. Die Auflösung wird auch bei abgehaltener Luft schnell braun; das Stärkezuckerkali löst sich in verdünntem Weingeist; die weingeistige Lösung bräunt sich beim Erhitzen. Aus der Luft nimmt sie Kohlensäure an *(Brendecke)*.

Traubenzuckernatron. Natron verhält sich zu Traubenzucker ganz wie Kali. Die Verbindung auf gleiche Weise, wie die Kaliverbindung dargestellt, besteht aus:

			gefunden.
1 At.	Natron	8,03	8,3
2 „	Zucker	91,97	91,7
1 „	Zuckernatron	100,00	100,0.

$Na O, 2 C_{12} H_{12} O_{12}$.

Auf kohlensaures Kali und Natron wirkt bei gewöhnlicher Temperatur der Traubenzucker nicht ein. Beim Kochen aber bilden sich Verbindungen, indem die Kohlensäure langsam entweicht *(Brendecke)*.

Traubenzuckerbaryt. Zu einer weingeistigen Lösung von Stärkezucker wird eine Lösung von Barythydrat in verdünntem Weingeist gesetzt, und der erhaltene weisse Niederschlag zuerst mit Weingeist, dann mit Aether ausgewaschen, zwischen Druckpapier ausgepresst, und unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung besteht aus:

			gefunden.
3 At.	Baryt	39,07	39,4
2 „	Zucker	60,93	60,6
1 „	Zuckerbaryt	100,00	100,0.

$2 Ba O, 2 C_{12} H_{12} O_{12}$.

Der Stärkezuckerbaryt besitzt eine gelbliche Farbe, schmeckt ätzend und löst sich im Wasser leicht auf; auch in verdünntem Weingeist ist er löslich. Wird die frisch bereitete Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich der Zucker unverändert aus *(Brendecke)*.

Peligot stellte die Barytverbindung dar, indem er zu einer Auflösung des Traubenzuckers in Holzgeist eine Lösung von Baryt in verdünnten Holzgeist fügte. Der Niederschlag wurde

ausgepresst und dann unter der Glocke zuerst neben gebranntem Kalk und dann neben Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung war blendend weiss, und konnte auf 100⁰ erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Sie bestand aus:

			gefunden.		
24 At.	Kohlenstoff	23,3	23,1	23,6	23,9
28 ,,	Wasserstoff	4,4	4,7	4,1	4,6
28 ,,	Sauerstoff	35,8			
3 ,,	Baryt	36,5			
		100,0.			

$3\,BaO,\ 2\,C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,aq. = 3\,BaO,\ 7\,HO,\ C_{24}H_{21}O_{21}$. *(Peligot.)*

Traubenzuckerkalk. Wird Stärkezucker in Kalkmilch gelöst, so steigt das Thermometer um einige Grade. Ist die Kalkmilch concentrirt, so gesteht das Ganze zu einer steifen, körnigen, Harz-artigen Masse, die in kurzer Zeit im Innern citronengelb wird. Wird zu einer frisch bereiteten Auflösung von Stärkezucker in Kalkmilch sogleich wasserfreier Weingeist gesetzt, so wird die Verbindung des Zuckers mit Kalk als eine weisse zähe Masse niedergeschlagen; war die Lösung verdünnt, so scheidet sich die Verbindung in Käs-artigen Flocken aus. Der mit absolutem Weingeist und Aether ausgewaschene, dann ausgepresste, und unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknete Niederschlag besteht aus:

			gefunden.
3 At.	Kalk	19,26	19,00
2 ,,	Zucker	80,74	81,00
1 ,,	Zuckerkalk	100,00	100,00.

$3\,CaO,\ 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der Zuckerkalk besitzt eine gelbliche Farbe, ist glänzend, etwas durchsichtig, und im Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich. An der Luft zieht er Kohlensäure an. Unter Aether und absolutem Weingeist kann er bis auf 100⁰ erhitzt werden, ohne sich zu färben. Ist er aber feucht, oder der Weingeist Wasser-haltig, so färbt er sich braun. Durch Kohlensäure und Schwefelsäure kann der Traubenzucker unverändert abgeschieden werden *(Brendecke)*.

Peligot stellte die Kalkverbindung wie die Barytverbindung dar. Die Zusammensetzung ist nach *Peligot:*

$$3\,CaO,\ 7\,HO,\ C_{24}H_{21}O_{21}.$$

Wird die Auflösung des Traubenzuckers in Kalkwasser bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke abgedampft, so bleibt eine

weiche, klebrige, in Weingeist lösliche Masse zurück. Mit mehr Kalk bildet derselbe eine basische Verbindung, welche in Wasser schwer löslich ist, und aus der Lösung durch Weingeist gefällt wird. Die Flocken ziehen an der Luft Wasser an, werden dadurch undurchsichtig und bestehen aus 24,26 Kalk und 75,74 Zucker.

Werden gleiche Theile pulverisirter Kalk und Stärkezucker mit 4 Theilen Kalkwasser zusammengerieben, so scheidet aus der filtrirten Lösung wasserfreier Weingeist eine Verbindung in weissen, harzigen Klumpen aus, welche 26 Prozent Kalk enthält *(Brendecke)*.

Traubenzucker-Bleioxyd. Zu einer wässerigen Traubenzuckerlösung wird eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Bleizucker gesetzt. Der Niederschlag, welcher sich bildet, löst sich im Anfang wieder auf, bleibt aber nachher constant. Der Niederschlag wird im Luft-leeren Raum getrocknet. Die bei 150° getrocknete, gelb gewordene Verbindung besteht nach *Peligot* aus:

				gefunden.
24	At.	Kohlenstoff	14,6	14,1
21	„	Wasserstoff	2,0	2,1
21	„	Sauerstoff	16,9	16,8
6	„	Bleioxyd	66,5	66,0
			100,0	100,0.

In dieser Verbindung ist aber kein unveränderter Traubenzucker mehr enthalten.

Traubenzucker-Kupferoxyd. Eine wässerige Lösung von Traubenzucker-Kali gibt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Zuckerkalis mit blauer Farbe löst; dieselbe wird aber sehr bald grün (s. unten Kupferprobe).

Salpetersaures Silberoxyd und *salpetersaures Quecksilberoxydul* werden nach kurzer Zeit reducirt. *Sublimat* gibt einen rothen Niederschlag von Oxyd, welches sogleich reducirt wird; auch auf eine Lösung von *zweifach chromsaurem Kali* wirkt das Zuckerkali unter Bildung von chromsaurem Chromoxydul reducirend *(Brendecke)*.

Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz. Mit dem Kochsalz gibt der Traubenzucker nach *Calloud* eine in grossen, regelmässigen, 6seitigen Doppelpyramiden krystallisirende Verbindung. Wird eine concentrirte Lösung von Traubenzucker mit Kochsalz gesättigt, so krystallisirt nach dem freiwilligen Verdunsten zuerst Kochsalz, und dann die Verbindung des Zuckers mit Kochsalz.

Die Krystalle dieser Verbindung sind härter als die des Kochsalzes, farblos, und lassen sich leicht pulvern. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von *Brunner*, *Lehmann* und *Erdmann* bestehen die Krystalle aus 2 At. Kochsalz, 2 At. Traubenzucker und 2 At. Wasser oder aus:

			gefunden.			
1 At.	Kochsalz	13,307	13,658	13,084	13,561	13,464
2 „	Harnzucker	82,612				
2 „	Wasser	4,081	4,519	4,324	4,344	4,324.

Na Chl 2 (C_{12} H_{12} O_{12}) + 2 aq.

Die Krystalle verlieren bei 100° 2 At. Wasser. Die gleichen Resultate erhielt *Brunner*, nämlich 13,484—13,552 Kochsalz. Nach *Peligot* verliert die Verbindung bei 160° im Luft-leeren Raum 3 At. Wasser (s. oben Note).

§. 333. *Zuckerschwefelsäure.* Krystallisirter Stärkezucker wird auf dem Wasserbade geschmolzen, und dann mit anderthalb Theilen concentrirter Schwefelsäure nach und nach unter beständigem Schütteln gemischt. Damit die Temperatur nicht zu hoch steigt, wird das Gefäss in kaltes Wasser gestellt. Die erhaltene Mischung wird mit Wasser verdünnt, und mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Die vom schwefelsauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird mit essigsaurem Baryt vermischt, um die noch vorhandene Schwefelsäure auszufällen, und dann mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist basisch zuckerschwefelsaures Bleioxyd, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Im reinen Zustande ist die Zuckerschwefelsäure sehr unbeständig, und zerfällt in der wässerigen Lösung schon bei gelinder Wärme, selbst im Luft-leeren Raume, in Zucker und Schwefelsäure.

Basisch zuckerschwefelsaures Bleioxyd. Im reinen Zustande ist diese Verbindungen vollkommen weiss; sie besteht, bei 170° getrocknet, aus*:

			gefunden.			
24 At.	Kohlenstoff	18,0	18,0	18		
20 „	Wasserstoff	2,4	2,38	2,6		
20 „	Sauerstoff	19,9				
1 „	Schwefelsäure	4,9	4,9	4,1		
4 „	Bleioxyd	54,8	54,0	55,3	55,2	55,2
		100,0.				

4 Pl O, 2 (C_{12} H_{10} O_{10}) S O_3.

Die gleiche Verbindung bildet sich auch, wie es scheint, aus dem Rohrzucker *(Peligot)*.

§. 334. *Geschmackloser Traubenzucker.* Nach frühern Untersuchungen von *Thenard, Chevreul* und *Bouchardat* wurde angenommen, dass im diabetischen Harn bisweilen ein geschmackloser Zucker vorkomme. Nach neuern Untersuchungen von *Bouchardat* (Annal. der Pharmaz. 39; 125) ist derselbe eine Verbindung von Traubenzucker mit Harnstoff, Kochsalz und extractiver Materie, welche Stoffe durch wiederholtes Waschen mit kaltem Weingeist entfernt werden können.

Schwammzucker. Der unter dem Namen Schwammzucker von *Braconnot* (Annal. de chimie 79; 278) beschriebene Körper ist nach den Untersuchungen von *Liebig* und *Pelouze* (Annal. der Pharmaz. 19; 283) *Mannit.*

Die gleichen Chemiker (l. c. 285) untersuchten eine von *Wiggers* aus dem Mutterkorn durch Extraction mit Weingeist erhaltene Substanz, welche in vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten, farblosen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, sich leicht in Wasser und Weingeist löst, und in Berührung mit Hefe in Weingeist und Kohlensäure zerfällt. Sie besitzt einen süssen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, entwickelt in höherer Temperatur einen Geruch nach Caramel, gibt mit Salpetersäure erhitzt, Kleesäure, und besteht aus:

$$C\ 38{,}34\quad H\ 7{,}80\quad O\ 53{,}84 = C_{12}\ H_{13}\ O_{13}.$$

Verhalten der Verbindungen des Kalis mit Gummi, Dextrin, Rohrzucker und Traubenzucker zu schwefelsaurem Kupferoxyd.

Kupferprobe.

§. 335. Nach *Trommer* (Annal. der Pharmaz. 39; 360) lässt sich schwefelsaures Kupferoxyd benutzen, um die genannten Verbindungen von einander zu unterscheiden.

Gummi. Wird zu einer Auflösung von Gummi eine Kalilösung und dann eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gesetzt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher in alkalischem Wasser unlöslich ist, sich in reinem Wasser löst und ohne Schwärzung gekocht werden kann. Der Niederschlag enthält daher kein Kupferoxydhydrat, sondern ist eine wirkliche Verbindung von Kupferoxyd mit Gummi. Ebenso verhalten sich Stärkmehl und Gummi-Tragant.

Dextrin. Eine Dextrinlösung ebenso behandelt, wie die Gummilösung, gibt keine Spur eines Niederschlags, dagegen eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn sie einige Zeit steht, sich nicht verändert. Wird aber diese Flüssigkeit bis auf 85° erhitzt, so scheidet sich das Kupferoxydul als rother krystallinischer Niederschlag aus, welches sich in Salzsäure vollständig löst. — Wird eine Gummiauflösung mit etwas Dextrin versetzt, so entsteht neben dem Niederschlag, welcher Gummi erzeugt, noch eine blau gefärbte Flüssigkeit, und das Gleiche erfolgt, wenn zu einer Dextrinlösung etwas Gummi gesetzt wird.

Dextrin ist daher eine vom Gummi durchaus verschiedene Substanz; durch das genannte Verhalten geht hervor, dass im arabischen Gummi

und in andern Gummiarten kein Dextrin vorhanden ist; ferner, dass bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin durch Säure oder Diastase vor der Zuckerbildung kein Gummi als Zwischenprodukt gebildet wird. Entsteht ein Niederschlag, so rührt dieser von noch vorhandenem Amylum her, was durch Jodlösung leicht nachgewiesen werden kann.

Rohrzucker. Eine Auflösung von Rohrzucker mit Kali und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, färbt sich intensiv blau; sie kann bei Ueberschuss von Kali gekocht werden, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet, was erst nach sehr langem Kochen statt findet. Wird der Versuch ohne Mitwirkung einer höhern Temperatur angestellt, so bleibt die Auflösung mehrere Tage hindurch unverändert. Eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul findet zwar statt, wenn die Auflösung lange Zeit stehen bleibt; aber selbst nach mehreren Wochen ist noch nicht alles Oxyd reducirt.

Traubenzucker. Wird eine Auflösung von Traubenzucker und Kali so lange mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, bis sich das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder gelöst hat, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nach sehr kurzer Zeit eine Ausscheidung von Kupferoxydul statt. Wird die Lösung erwärmt, so scheidet sich, wenn auch nur wenig schwefelsaures Kupferoxyd hinzugefügt wurde, sogleich Kupferoxydul aus und die Flüssigkeit wird sehr bald farblos. Eine Flüssigkeit, welche $\frac{1}{10000}$ Traubenzucker enthält, gibt, wenn sie gekocht wird, einen noch sichtbaren Niederschlag, und enthält sie $\frac{1}{100000}$ Traubenzucker, so zeigt sich bei auffallendem Lichte eine noch deutlich röthliche Färbung.

Milchzucker verhält sich wie Traubenzucker, er bewirkt aber die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul noch rascher.

Durch diese Methode kann die *geringste Menge Traubenzucker* im Chymus, Chylus und im Harn nachgewiesen werden. Im Blute konnte jedoch der Traubenzucker auf diese Weise noch nicht aufgefunden werden, obgleich $\frac{1}{10000}$ Traubenzucker dem Blute zugesetzt, deutlich wieder erkannt werden konnte.

Nach *Ventzke* (Erdm. und March. Journal 25; 82) verhalten sich *Fruchtzucker, Syrupzucker* und *Mannit* gegen Kali und schwefelsaures Kupferoxyd genau wie Traubenzucker. Es entsteht momentan eine blaue Lösung; sie trübt sich aber gleich darauf, wird grün, gelb, und zuletzt setzt sich Kupferoxydul reichlich ab. Eine Lösung von 3 Theilen Stärkezucker und 2 Theilen Dextrin zeigt dieselbe Reaction wie reiner Stärkezucker.

Souberain löste 5 Gramm Zucker in 100 Gramm Wasser, fügte zu der Lösung 2 Gramm einer weingeistigen Kalilösung, und dann 12 Tropfen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Proben wurden mit folgenden Zuckerarten vorgenommen:

Stärkezucker, nicht krystallisirbarem Zucker, Honigzucker, Rohrzucker, dessgleichen mit $\frac{1}{10}$ Stärkezucker, gefärbtem Lumpenzucker, dessgl. mit $\frac{1}{10}$ Stärkezucker, indischem Zucker, dessgl. mit $\frac{1}{10}$ Stärke-

zucker; Zucker von Martinique, dessgl. mit 1/10 Stärkezucker, Farinzucker, dessgl. mit 1/10 Stärkezucker.

Der *Stärkezucker* und der *nicht krystallisirbare Zucker* trübte sich nach 5 Minuten; der Honigzucker nach 9 Minuten. Die Flüssigkeit wurde grün, und es erfolgte ein rother Absatz von Kupferoxydulhydrat, welcher fortwährend zunahm.

Rohrzucker gab eine blaue Flüssigkeit, welche sich unverändert erhielt. *Rohrzucker, gemengt mit Stärkezucker,* nahm eine schöne blaue Farbe an. Erst nach Verlauf von 24 Stunden bildete sich ein rother Absatz. Der *Lumpenzucker* verhielt sich wie das vorige Gemenge. *Lumpenzucker, mit Stärkezucker gemengt,* trübte sich nach einer Stunde. Die Auflösung des *indischen Zuckers* war hellblau, und die Trübung begann nach 65 Stunden; mit *Stärkezucker gemengt* erfolgte die Trübung sogleich und nach Verlauf von 24 Stunden war die Flüssigkeit noch blau. Der *reine* und *gemengte Zucker von Martinique* und *Guadaloupe* nahm sogleich eine grüne Farbe an und trübte sich nach 13 Minuten. Es verhalten sich demnach die Zuckerarten, welche nicht krystallisirbaren Zucker enthalten, mit Ausnahme der Intensität der Reaction, wie die mit Stärkezucker gemengten, wesshalb es nicht möglich ist, nach dem Verfahren von *Trommer,* die Reinheit derselben zu erkennen.

Baumann (Archiv für Pharmaz. 37; 47) hat ebenfalls das Verhalten einiger Zuckerarten gegen Metallsalze untersucht, und gefunden, dass Rohrzucker, Harnzucker, Milchzucker und unkrystallisirbarer Zucker auf *schwefelsaures und essigsaures Kupferoxyd,* auf *Chlorkupfer, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* und *essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak,* bei einer Temperatur von 100° nicht einwirken. Ebenso erleidet Rohrzucker durch *schwefelsaures Kupferoxyd* und einen Ueberschuss von Kali keine Veränderung, Harnzucker hingegen gibt einen schmutzig gelben, Milchzucker einen orangegelben, nach 48 Stunden ziegelrothen und unkrystallisirbarer Zucker einen schmutzig gelbrothen Niederschlag. Mit *essigsaurem Kupferoxyd,* nebst einem *Ueberschuss von Kali,* gibt Rohrzucker einen geringen rothen Niederschlag von Kupferoxydul, Harnzucker einen hell orangefarbenen, nach 18 Stunden gelb werdenden, Milchzucker einen orangefarbenen und später braun werdenden, und Schleimzucker einen orangefarbenen und später rothbraun werdenden Niederschlag. Wird Rohrzucker mit einfach *Cyankupfer-Kalium* zusammengebracht, so nimmt die farblose Flüssigkeit nach einigem Stehen einen Stich ins gelbliche an. Harnzucker giebt eine hellbraune, klare Flüssigkeit, und ebenso verhalten sich Milchzucker und unkrystallisirbarer Zucker. *Salpetersaures Silberoxyd* wird durch Rohrzucker kaum reducirt, Harnzucker, Milchzucker und unkrystallisirbarer Zucker bewirken einen schwarzen Niederschlag von Silber. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Platinchlorid* werden von den genannten Zuckerarten nicht verändert. Sämmtliche Reactionen beziehen sich auf 100°.

Mannit.

Mannazucker.

$C_8 H_9 O_8$.

Atomgewicht: H = 1 . 121. O = 100 . 1512,5.

100 Theile: C 39,65 H 7,42 O 52,93 *).

Oppermann: Pogg. Annal. 23; 446.
Liebig: ibid. 31; 444.
Stenhouse: Annal. der Pharmaz. 51; 349.
Biot: Compt. rendus 16; 49.
Kircher: Annal. der Pharmaz. 31; 338.
Riegel: Jahrb. für praktische Pharmaz. IV. 8.
Brendecke: Archiv für Pharmaz. 16; 49.
Knop und *Schnedermann:* Annal. der Pharmaz. 49; 243 und 51; 132.

§. 336. *Vorkommen.* Der Mannit ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Er findet sich hauptsächlich in dem Safte von Fraxinus Ornus, rotundifolius und excelsior, welcher freiwillig ausfliesst, und im eingetrockneten Zustande die Manna ausmacht, welche ungefähr $^5/_8$ Mannit enthält. Er findet sich ferner in dem ausgeschwitzten Safte mancher Kirsch- und Aepfelbäume, in dem Splinte verschiedener Pinusarten, wie Pinus Larix, in den Wurzeln des Granitbaumes etc. Der in verschiedenen Schwämmen, vornämlich in Cantherellus esculentus, Clavellaria coralloïdes

*) Der Mannit wurde von *Saussure*, *Prout*, *Brunner*, *Liebig*, *Oppermann*, *Kircher*, und in neuester Zeit von *Stenhouse*, *Favre* und von *Knop* und *Schnedermann* analysirt. Die Resultate stimmen ziemlich genau mit einander überein, und entsprechen auch nach *Favre* der Formel: $C_6 H_7 O_6$ = C 39,56 H 7,69 O 52,75. Aus der von *Schnedermann* und *Knop* entdeckten Verbindung von Mannit mit Schwefelsäure, aus welcher wieder unveränderter Mannit erhalten werden kann, geht jedoch hervor, dass die Formel $C_8 H_9 O_8$ wahrscheinlich die richtige ist. Die gefundenen Resultate sind:

	Prout.	*Kircher.*		*Liebig.*	*Opperm.*
Kohlenstoff	38,46	40,02	39,87	39,47	40,32
Wasserstoff	6,81	7,99	7,67	7,71	7,72
Sauerstoff	54,70	59,55	52,45	52,92	52,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

und nach:

	Stenhouse.		*Knop* u. *Schnedermann.*		*Favre.*
Kohlenstoff	39,78	39,74	39,71	39,75	39,56
Wasserstoff	7,67	7,54	7,73	7,64	7,69
Sauerstoff	52,25	52,52	52,56	52,65	52,75
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

vorkommende Schwammzucker *Braconnots* ist nach *Liebig*, *Knop* und *Schnedermann* Mannit. Ferner hat *Stenhouse* gezeigt, dass in verschiedenen Seegräsern, wie in Laminaria saccharina, Halydris siliquosa, Laminaria digitata, Alaria aesculenta, Fucus serratus, Rhodomenia palmata, Fucus vesiculosus, Fucus nodosus, Mannit enthalten ist etc.

In der Rinde von Canella alba befindet sich 8 % Mannit (Annal. der Pharmaz. 47; 234). Nach *Langlois* (Erdm. u. March. Journal 29; 445) enthält der Honigthau der Linden ausser Traubenzucker nicht krystallysirbarem Zucker, Schleim etc. auch Mannit. Dagegen kommt in den Wurzeln von Triticum repens (Quecke) nach den Versuchen von *Stenhouse* (Annal. der Pharmaz. 51; 354) kein Mannit vor, sondern wahrscheinlich ein gährungsfähiger Zucker.

§. 337. *Bildung.* Dass unter gewissen Bedingungen der Zucker in Mannit bei der Gährung zerfällt, namentlich wenn die Gährung in hoher Temperatur von statten geht, ist §. 182 angegeben worden. Er findet sich daher in dem gegohrnen Safte der Runkelrüben und der Zwiebeln; auch soll bei der Umwandlung der Stärke in Zucker unter Mitwirkung verdünnter Schwefelsäure bisweilen nach den Beobachtungen von *Fremy* Mannit gebildet werden. Ob Mannit gleichzeitig mit dem Traubenzucker entsteht, wie *Fremy* annimmt, oder erst durch Zersetzung aus dem letztern, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt.

§. 338. *Darstellung.* 1) Die im Handel vorkommende Manna wird in kochendem Weingeist gelöst. Während des Erkaltens scheidet sich der Mannit in Krystallen aus, während der vorhandene Rohrzucker und ein eigenthümlicher, Laxiren bewirkender Stoff gelöst bleiben. Der ausgeschiedene Mannit wird zwischen Löschpapier ausgepresst. Enthalten Pflanzensäfte neben Mannit noch bedeutende Quantitäten Zucker, so muss derselbe durch Gährung zerstört werden. 2) Der gegohrne, klare Runkelrübensaft wird mit Weingeist vermischt, wodurch ein schleimiger Stoff gefällt wird, welcher in seiner Zusammensetzung mit dem arabischen Gummi übereinkommt. Aus der vom Schleim getrennten Flüssigkeit wird durch Abdampfen der Mannit in Krystallen gewonnen *(Kircher)*. 3) Die Seegräser, welche Mannit enthalten, wie Laminaria saccharina etc. werden wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, und die erhaltene schleimige, braune Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird zu Pulver zerrieben und mit kochendem Weingeist extrahirt. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich während des Erkaltens der Mannit aus *(Stenhouse)*. 1000 Theile Laminaria saccharina geben 12,15 Theile Mannit.

(Halydris siliquosa enthält 5—6 %. Rhodomenia palmata 2 %. Fucus vesiculosus 1—2 % Mannit.)

Neben Mannit enthalten die Seegräser noch eine grosse Menge einer eigenthümlichen schleimigen Materie, welche beim Trocknen eine tiefrothe Farbe annimmt. Sie unterscheidet sich vom gewöhnlichen Gummi, indem sie mit Salpetersäure keine Schleimsäure und Zuckersäure, sondern nur Kleesäure liefert.

§. 339. *Eigenschaften.* Der Mannit krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, vierseitigen Nadeln; er besitzt einen schwachen, unangenehm süssen Geschmack. Wird er auf 166° erhitzt, so schmilzt er ohne Zersetzung und Gewichtsverlust, und erstarrt bei 162° zu einer krystallinischen Masse (*Favre* Erdm. u. March. Journal 32; 367). Im Wasser löst sich der Mannit sehr leicht zu einem dicken Syrup auf; aus der kochenden weingeistigen Lösung scheidet sich während des Erkaltens der Mannit fast vollständig aus. Reine Mannitlösung besitzt keine polarisirende Kraft (*Biot* S. 406) *).

§. 340. *Zersetzungen.* 1) Eine wässerige Lösung von Mannit geht, mit Hefe in Berührung gebracht, nicht in Gährung über. Bei der trockenen Destillation für sich und mit Kalk verhält er sich, wie die bereits abgehandelten Verbindungen (*Favre*).

2) Salpetersäure verwandelt den Mannit in Aepfelsäure (?) und Kleesäure. Schleimsäure wird nicht gebildet. Ein inniges Gemenge von trockenem Mannit und chlorsaurem Kali explodirt durch den Schlag eines erwärmten Hammers.

Wird eine concentrirte Auflösung von Mannit mit so viel Platinmohr zusammengebracht, dass eine feuchte, pulverige Masse gebildet wird, so erhitzt sich dieselbe in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und einer neuen Säure, welche nach *Döbereiner* aus $C_6 H_7 O_6$ bestehen soll (Erdm. u. March. Journal 29; 452).

Wird eine Mannitlösung mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* oder *salpetersaurem Kupferoxyd* gekocht, so schlägt sich, nach Zusatz von Kali, metallisches Kupfer nieder (S. 433). *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* gibt mit Mannitlösung einen bläulich-weiss

*) Gewöhnliche Manna zeigt eine Abweichung nach rechts, indem sie noch etwas Zucker enthält. Eine eigenthümliche Manna ist von *Pelouze* untersucht worden. Dieselbe enthielt keinen Mannit, sondern einen gährungsfähigen Zucker. Eine Auflösung dieser Manna zeigte nach den Beobachtungen von *Biot* eine Abweichung nach rechts, und zwar im Verhältniss zum Rohrzucker wie 9 : 8. Dieser Zucker ist demjenigen analog, welcher durch die erste Einwirkung von Säure auf Stärke gebildet wird.

gefärbten Niederschlag. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* längere Zeit mit Mannit in Berührung gelassen, wird reducirt; es scheidet sich eine basische Verbindung, gemengt mit fein vertheiltem metallischem Quecksilber aus. *Quecksilberchlorid* wird durch Mannitlösung nach einiger Zeit in Calomel verwandelt; schneller erfolgt die Calomelbildung bei Zusatz von Ammoniak. *Salpetersaures Silberoxyd* und *Chlorgold* werden ebenfalls nach einigen Stunden reducirt (*Riegel*).

Wird *Quecksilberoxyd* mit einer Mannitlösung längere Zeit digerirt, so färbt es sich dunkler. Die Flüssigkeit geht trüb durch das Filter, und nach längerer Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag von Oxydul und metallischem Quecksilber. Der Rückstand auf der Filter löst sich in Salzsäure zum Theil unter Bildung von Sublimat auf, während Calomel zurückbleibt.

Eisenoxydul und *Eisenoxyd*, *Zinkoxyd*, *Zinnoxyd*, *Quecksilberoxydul*, *Antimonoxyd* und *Kupferoxyd* wirken nach *Riegel* nicht auf die Mannitlösung ein.

§. 341. *Verbindungen*. Vielfache Versuche von *Knop* und *Schnedermann*, bestimmte Verbindungen von Mannit mit Basen darzustellen, gaben kein Resultat.

Mannit-Kali. In einer Auflösung von 1 Theil kaustischem Kali in 6 Theilen Weingeist von 85 % wird 1 Theil Mannit in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten bilden sich 2 Schichten, die untere ist Mannitkali und die obere eine Lösung dieser Verbindung in dem überschüssigen Kali. Die untere wird mit heissem wasserfreiem Weingeist ausgewaschen, und schnell bei 100° getrocket.

Das Mannitkali enthält 25 % Kali und ist eine stark alkalisch schmeckende, weisse Salzmasse, welche sich leicht zu einem Pulver zerreiben lässt. Aus der Luft zieht sie Wasser und Kohlensäure an. Sie ist unlöslich in wasserfreiem Weingeist, aber leicht löslich in Weingeist von 50 %. Aus einer concentrirten, weingeistigen, der Luft ausgesetzten Lösung krystallisirt reiner Mannit. Die Verbindung erträgt eine höhere Temperatur als Rohrzuckerkali, und entwickelt bei dem Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch nach Campher (*Brendecke*).

Wird Mannit mit einer Auflösung von reinem Kali übergossen, so entsteht eine ungefärbte Lösung, welche in einer höhern Temperatur nach und nach dunkelbraun wird. Nach dem Verdampfen der klaren Lösung bleibt eine durchsichtige, bräunlich-gelbe, bitter schmeckende Masse, welche im Aussehen dem arabischen Gummi gleicht, und an der Luft feucht wird. Schwefelsäure scheidet aus der weingeistigen Lösung Mannit unverändert aus (*Riegel*).

Mannit-Natron. Wird wie die Kaliverbindung erhalten, mit der sie vollkommen übereinkommt. Sie enthält 21,6 % Natron und 78,4 Mannit *(Brendecke).*

Mannit-Baryt. Gleiche Theile Barythydrat und Mannitpulver werden trocken zusammengerieben; die erhaltene Brei-artige Masse wird in gleich viel Wasser gelöst, und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat wird die Barytverbindung durch absoluten Weingeist als harziger Klumpen gefällt. Derselbe wird mit heissem wasserfreiem Weingeist gewaschen und schnell getrocknet. Der Mannit-Baryt enthält 23,2 % Baryt, er reagirt und schmeckt stark alkalisch, ist in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, aber wenig löslich in wasserfreiem Weingeist. Kohlensäure scheidet den Mannit wieder unverändert aus. Die Barytverbindung erträgt eine höhere Temperatur zur Zersetzung, als der Rohrzuckerbaryt. Beim Erhitzen wird er erst ziegelroth, bläht sich dann auf und verglimmt *(Brendecke).*

Mannit-Strontian. Eine wässerige Lösung von Mannit löst ¼ von seinem Gewichte Strontian auf; dabei verschwindet der süsse Geschmack des Mannits. Wird der Strontian durch Schwefelsäure gefällt, so wird Mannit unverändert abgeschieden *(Riegel).*

Mannit-Kalk. Kalkmilch und Mannit werden zusammengerieben, und aus der, unter Wärmeentwicklung gebildeten, klaren Flüssigkeit der Mannit-Kalk durch Weingeist gefällt. Der Niederschlag wird zwischen Druckpapier ausgepresst, und unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung enthält 18 % Kalk. Sie schmeckt und reagirt alkalisch, und gleicht ganz dem Rohrzuckerkalk, nur ist sie etwas leichter in Weingeist löslich. Wird die concentrirte wässerige Lösung bis zum Kochen erhitzt, so trübt sie sich; nach dem Erkalten ist sie wieder klar. Der bei hoher Temperatur getrocknete Mannitkalk ist in Wasser schwierig löslich, und wird die wässerige Lösung bis zum Kochen erhitzt, so verliert sie beim Erkalten die gallertartige Beschaffenheit nur langsam, aber sogleich noch Zusatz von Stärkezucker, Milchzucker etc.

Der Mannitkalk wird beim Erhitzen erst ziegelroth, stärker erhitzt verbreitet er einen starken Geruch nach Campher. Bei der trockenen Destillation geht zuerst Wasser über, und dann ein dünnflüssiges Oel (Metaceton) *(Brendecke).*

Wird eine wässerige Lösung von Mannit mit Kalkhydrat gekocht, so wird fast die Hälfte vom Gewicht des Mannits Kalk gelöst. Die heiss filtrirte Lösung hat eine blassgelbe Farbe und einen Geschmack nach Kalk; Säuren scheiden unveränderten Mannit aus.

Mannit-Bittererde. Eine Mannitlösung löst die Bittererde auf. Die Auflösung ist klar und besitzt noch ganz den süssen Geschmack des Mannits. Frisch *gefällte Thonerde* ist nur in geringer Menge in einer Mannitlösung löslich *(Riegel).*

Mannit-Bleioxyd. Nach *Favre* verbindet sich das Bleioxyd in mehreren Verhältnissen mit dem Mannit; dasselbe verliert jedoch durch seine Verbindung mit dem Oxyd Wasser. Es ist bereits oben in der Note angegeben worden, dass *Favre* die Formel $C_6\ H_7\ O_6$ angenommen hat. Die folgenden Resultate sind nach dieser Formel berechnet.

Halb Mannit-Bleioxyd. Zu einer heissen, mit Ammoniak versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, welche im Ueberschuss zugegen sein muss, wird eine concentrirte Mannitlösung gesetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich kleine Asbest-artige Flitter ab, welche ohne vorheriges Auswaschen zwischen Fliesspapier gepresst, dann über Schwefelsäure im Luft-leeren Raum getrocknet werden; zur Entfernung sämmtlichen Wassers muss die Verbindung im leeren Raum einige Zeit einer Temperatur von 130⁰ ausgesetzt werden. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn eine mit Mannit versetzte ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Weingeist vermischt wird. Der erhaltene Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen, und auf die angegebene Weise getrocknet. Die Verbindung besteht aus:

		gefunden.				
6 At. Kohlenstoff	12,16	12,19	75,12	12,04		
5 „ Wasserstoff	1,69	1,70	1,67	1,58		
2 „ Bleioxyd	75,34	75,32	75,39	75,31	75,46	75,85

$2\ PlO + C_6\ H_5\ O_4$.

Wird diese Verbindung mit heissem Wasser behandelt, so bleibt ein weisses Pulver zurück von:

Drittel Mannit-Bleioxyd. Dasselbe auf gleiche Weise, wie die vorige Verbindung getrocknet, besteht aus:

		gefunden.		
6 At. Kohlenstoff	8,83	8,88	8,76	
5 „ Wasserstoff	1,22	1,29	1,19	
3 „ Bleioxyd	82,11	81,88	82,45	81,80

$3\ PlO + C_6\ H_5\ O_4$.

Die heisse Lösung, welche bei der Bildung des Drittel Mannit-Bleioxyds erhalten wurde, setzt nach dem Erkalten halb Mannit-Bleioxyd ab. Wird die von dem letztern getrennte Flüssigkeit

verdunstet, so bleibt ein Rückstand, welcher bei 130° getrocknet 87,90 % Bleioxyd, verbunden mit $C_6 H_5 O_4$, enthält, und wahrscheinlich einfach Mannit-Bleioxyd ist. Demnach würde das halb Mannit-Bleioxyd bei der Behandlung mit Wasser in einfach und drittel Mannit-Bleioxyd zerfallen.

$$2 (Pl O, C_6 H_5 O_4) = (3 Pl O, C_6 H_5 O_4) + Pl O, C_6 H_5 O_4.$$

Mannitschwefelsäure.

Die Mannitschwefelsäure ist von *Knop* und *Schnedermann*, und *Favre* gleichzeitig entdeckt worden. Nach *Knop* und *Schnedermann* ist die Formel der Verbindung $C_8 H_7 O_6$, $4 S O_3$. Nach *Favre* besteht sie in den Verbindungen aus $C_6 H_5 O_4$, $2 S O_3$. Es wird demnach Wasser aus dem Mannit ausgeschieden (s. Zuckerschwefelsäure §. 333).

§. 342. *Darstellung.* Reiner Mannit wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die erhaltene klare und vollkommen farblose Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und aus der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Lösung von mannitschwefelsaurem Bleioxyd, das Bleioxyd durch Schwefelsäure oder besser durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Eigenschaften. Die Mannitschwefelsäure ist sehr unbeständig und zerfällt schon während des Abdampfens in Mannit und freie Schwefelsäure. Ihre wässerige Lösung schmeckt stark sauer.

§. 343. *Mannitschwefelsaure Salze.* Die Salze der Mannitschwefelsäure erleiden ebenfalls sehr leicht eine Zersetzung, und zerfallen in Mannit, freie Schwefelsäure und in schwefelsaures Salz. Nur die Salze der stärkern Basen lassen sich einigermassen rein und in fester Form darstellen. Nach *Knop* und *Schnedermann* ist die Formel für die Salze:

$$2 R O + C_8 H_7 O_6 + 4 S O_3 \text{ oder:}$$
$$2 (R O + C_4 H_3 O_3) + 2 S O_3 + H O.$$

Mannitschwefelsaures Kali. Eine Lösung des Baryt- oder Bleisalzes wird genau mit schwefelsaurem Kali ausgefällt. Die Lösung von mannitschwefelsaurem Kali wird in gelinder Wärme verdunstet; es bleibt ein farbloser, oder schwach gelblich gefärbter Syrup zurück, welcher nach einigen Wochen bei einer Temperatur von 50—60° zu einer gesprungenen, Gummi-ähnlichen, durchscheinenden gelblichen Masse eintrocknet. Dieselbe zerfliesst an der Luft und ist in Weingeist unlöslich. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

				gefunden.
2	At.	Kali	26,38	25,98
8	„	Kohlenstoff	15,44	14,13
7	„	Wasserstoff	1,95	2,40
18	„	Sauerstoff	40,24	
4	„	Schwefel	17,99	17,45
			100,00.	

$2\ KO + C_8\ H_7\ O_6 + 4\ SO_3$.

Mannitschwefelsaures Natron. Wird wie das Kalisalz erhalten und gleicht demselben vollkommen in seinen Eigenschaften. Nach der Formel $2\ Na\ O,\ C_8\ H_7\ O_6 + 4\ S\ O_3$ enthält dasselbe 19,19 % Natron, 14,75 % Kohlenstoff und 2,14 % Wasserstoff. Gefunden wurden: Na O 18,70 und 18,98. C 14,48 H 2,47.

Mannitschwefelsaures Ammoniak. Ist dem Kali- und Natronsalz sehr ähnlich, lässt sich aber nicht trocken darstellen, indem es beim Verdunsten sich grösstentheils zersetzt.

Mannitschwefelsaurer Baryt. Die mit Wasser vermischte Lösung von Mannit in concentrirter Schwefelsäure wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme bis zur Salzhaut verdunstet. Nach dem Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen, krystallinischen Körnern aus. Wird die Lösung weiter abgedampft, so erstarrt sie während des Erkaltens zu einer gallertartigen Masse, die durch etwas schwefelsauren Baryt undurchsichtig ist. Nach dem vollständigen Austrocknen in gelinder Wärme bleibt eine weisse, gesprungene Substanz. In Weingeist ist dieses Salz unlöslich, und wird desshalb aus der wässerigen Lösung durch Weingeist als körnig-, krystallinisches Pulver gefällt. Es bräunt sich schon auf dem Wasserbade unter Bildung von schwefliger Säure. Es besteht aus:

				gefunden.
2	At.	Baryt	36,76	36,35
8	„	Kohlenstoff	11,54	11,19
7	„	Wasserstoff	1,68	2,05
18	„	Sauerstoff	34,56	
4	„	Schwefel	15,46	15,32
			100,00.	

$2\ Ba\ O + C_8\ H_7\ O_6 + 4\ S\ O_3$.

Mannitschwefelsaures Bleioxyd. Wird wie das Barytsalz erhalten. Nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung bei gelinder Wärme bleibt als Rückstand eine Terpentin-artige Masse, die ohne vollständige Zersetzung nicht getrocknet werden kann. Wird die concentrirte Lösung mit vielem Weingeist vermischt,

so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Salz nach und nach in klaren, ölartigen Tropfen absetzt. Dieselben trocknen im Luft-leeren Raume allmälig zu einer amorphen, gelblichen Masse ein. Das Salz zerfliesst rasch an der Luft, und löst sich mit Zurücklassung von etwas schwefelsaurem Bleioxyd in Wasser auf. Es besteht aus:

			gefunden.
2 At.	Bleioxyd	45,85	44,38
8 „	Kohlenstoff	9,88	9,48
7 „	Wasserstoff	1,44	
18 „	Sauerstoff	29,60	
4 „	Schwefel	13,23	
		100,00.	

$2\ PlO,\ C_8\ H_7\ O_6 + 4\ SO_3$.

Unlösliches mannitschwefelsaures Bleioxyd. Dieses Salz wird nach *Favre* auf folgende Weise erhalten: Eine Auflösung von mannitschwefelsaurem Kalk, welche wie die Barytverbindung erhalten wird, wird mit basisch essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss vermischt. Der erhaltene Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, zuerst über Kalk, und dann über Schwefelsäure im Luft-leeren Raum getrocknet. Das Salz ist vollkommen weiss, unlöslich in Wasser, wenn dasselbe keine freie Säure enthält. Das bei 130° getrocknete Salz besteht nach *Favre* aus:

4 At. Bleioxyd + 4 „ Schwefeläure		87,82	88,17	87,74	87,88
6 „	Kohlenstoff	6,01	5,98		6,09
5 „	Wasserstoff	0,83	0,85		0,79
4 „	Schwefelsäure	15,37	13,30	13,89	12,91

$4\ (PlO,\ 2\ SO_3) + C_6\ H_5\ O_5$.

Mannitschwefelsaures Kupfer- und Silberoxyd sind in Wasser sehr leicht löslich, können aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht in fester Form dargestellt werden (*Knop* und *Schnedermann*).

Durch das Verhalten des Mannits zur Schwefelsäure, in welcher er sich farblos löst, kann derselbe leicht vom Rohrzucker unterschieden werden. Mannit kann mit Natronlauge ohne Färbung gekocht werden, während Traubenzucker sich sehr schnell bräunt.

Glycyrrhizin *).

Süssholzzucker. Glycium.

$C_{16}H_{12}O_6$.

Atomgewicht: H = 1 . 156. O = 100 . 1200.

		gefunden.			
Kohlenstoff	61,5	62,80	62,53	62,44	(*Vogel.*)
Wasserstoff	7,7	7,62	7,65	7,66	
Sauerstoff	30,8	29,57	30,04	29,88	
	100,0	100,00	100,00	100,00.	

Berzelius: Pogg. Annal. 10; 243.
Vogel, j.: Erdm. und March. Journal 28; 1.

§. 344. *Vorkommen.* In dem Süssholz, der Wurzel von Glycyrrhiza glabra und echinata.

Darstellung. 1) *Berzelius* stellt das Glycyrrhizin auf folgende Weise dar. Der heiss bereitete Auszug der Süssholzwurzeln wird durch Eindampfen bei gelinder Wärme concentrirt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als ein weisser Niederschlag gebildet wird. Dieser ist eine Verbindung von Glycyrrhizin mit Schwefelsäure und Eiweiss. Der Niederschlag wird zuerst mit Schwefelsäure-haltigem und hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen, und dann mit Weingeist gekocht, welcher das schwefelsaure Glycyrrhizin löst, und das Eiweiss ungelöst lässt. Die weingeistige Lösung wird vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sie neutral geworden. Die vom schwefelsauren Kali getrennte weingeistige Lösung von Glycyrrhizin wird auf dem Wasserbade verdunstet. Das erhaltene Glycyrrhizin enthält noch Kali. 2) *Vogel* extrahirt die gestossenen Süssholzwurzeln mit kochendem Wasser, und vermischt den erhaltenen Auszug tropfenweise mit basisch essigsaurem Bleioxyd mit der Vorsicht, dass das Salz nicht neutral wird. Der erhaltene gelblich weisse, voluminöse Niederschlag wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die zersetzte Masse wird bis zum Kochen erhitzt, wodurch sich das Schwefelblei vollständig abscheidet;

*) In manchen Pflanzen kommen noch süss schmeckende Verbindungen vor, welche als Zuckerarten in den chemischen Lehrbüchern aufgeführt werden. Am genauesten bekannt ist das Glycyrhizin, oder das süsse Prinzip der Süssholzwurzeln, welches in seinen Eigenschaften in mancher Beziehung mit dem Mannit übereinkommt. Diess ist der Grund, dass ich diesen Stoff hier anreihe, obgleich er nicht zu den allgemeinen Pflanzenstoffen gerechnet werden kann.

hierauf wird filtrirt, und das Filtrat vorsichtig zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird in wasserfreiem Weingeist gelöst, und durch Abdampfen der weingeistigen Lösung das reine Glycyrrhizin gewonnen.

§. 345. *Eigenschaften.* Das reine Glycyrrhizin stellt eine hellgelbe, nicht krystallinische Masse dar, welche sich in warmem Wasser leichter löst, als in kaltem, und auch im Weingeist in grosser Menge löslich sind. Es besitzt einen eigenthümlich süssen, hintennach etwas kratzend bitterlichen Geschmack, schmilzt bei 200° zu einer dunkelbraunen, durchsichtigen Masse, und ist nicht flüchtig.

§. 346. *Zersetzungen.* Das Glycyrrhizin ist nicht gährungsfähig. Bei starkem Erhitzen bläht es sich auf, wie Borax; es entzündet sich bei Zutritt der Luft, und verbrennt mit heller Flamme, wie Lycopodium. Wird es mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich eine zähe, gelbe Masse, wahrscheinlich eine Nitroverbindung, ähnlich dem Xyloïdin. Es soll weder Kleesäure noch eine andere organische Säure gebildet werden.

§. 347. *Verbindungen.* Das Glycyrrhizin verbindet sich leicht mit Basen, Säuren und Salzen. Wird zu dem schwefelsauren Glycyrrhizin Kali oder eine andere Basis gesetzt, so bildet sich Glycyrrhizin-Kali. Die Verbindungen mit Natron, Baryt und Kalk sind in Wasser löslich. Die meisten Metallsalze werden vom Glycyrrhizin gefällt, und diese Niederschläge sind nach *Berzelius* wirkliche Verbindungen des Salzes mit dem Glycyrrhizin. Werden diese Verbindungen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bilden sich Schwefelmetalle und Verbindungen der Säure mit dem Glycyrrhizin.

Glycyrrhizin-Bleioxyd. Wird zu einer Auflösung von Glycyrrhizin vorsichtig basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt, so besteht der weisse Niederschlag nach *Vogel, j.*, aus:

Bleioxyd	41,589
Glycyrrhizin	58,411
	100,000.

woraus sich das Atomgewicht des Glycyrrhizins zu 1958 O = 100 berechnet.

Mit den Säuren gibt das Glycyrrhizin schwer lösliche Verbindungen. Enthält das Wasser freie Säuren, so sind sie in demselben unlöslich.

Schwefelsaures Glycyrrhizin. Eine wässerige Lösung von Glycyrrhizin wird so lange mit Schwefelsäure vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Derselbe wird so lange mit Wasser

geknetet, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt; er wird sodann getrocknet und in kochendem wasserfreien Weingeist gelöst. Nach dem Verdampfen des Weingeists bleibt die Verbindung als ein dunkelbrauner, durchsichtiger Körper zurück. Nach langem Behandeln mit kochendem Wasser löst sich das schwefelsaure Glycyrrhizin auf, und gibt eine vollkommen neutrale Lösung (*Vogel*). Es klebt an der Zunge, schmeckt süss, löst sich langsam im Speichel, schmilzt mit kochendem Wasser übergossen wie ein Harz, und löst sich nach und nach auf. Die Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einer Gelée (*Berzelius*). Diese Verbindung besteht nach *Vogel* aus:

Glycyrrhizin	92,66
Schwefelsäure	7,34
	100,00.

Essigsaures Glycyrrhizin. Diese Verbindung kommt in ihren Eigenschaften mit der vorigen überein; sie löst sich aber in grösserer Menge in Wasser, und gibt nach dem Erkalten eine steife Gelée.

Aus den Blättern von Abrus praecatorius lässt sich eine Substanz darstellen, welche in fast allen Beziehungen mit dem Glycyrrhizin übereinkommt. Ein eigenthümlich süsser Stoff findet sich in Polypodium vulgare. Ein Aufguss davon gibt nicht sogleich mit Säure einen Niederschlag, sondern erst nach einigen Stunden. Wird der erhaltene weisse Niederschlag mit Weingeist und Kali behandelt, so bleibt im Weingeist ein roth gefärbter Stoff gelöst, welcher aber keinen süssen Geschmack besitzt.

Einen süssen Stoff, welcher mit dem Glycyrrhizin sehr übereinkommt, hat *Reinsch* in der Wurzel von Ononis spinosa gefunden (Buchn. Repert. 26; 12). *Reinsch* hat diesen Stoff *Ononid* genannt. Er wird aus der wässerigen Lösung durch Schwefelsäure präcipitirt. Die schwefelsaure Verbindung wird in Weingeist gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali zersetzt. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt das Ononid als eine dunkelgelbe, gesprungene, anfangs bitter und hintenher süss schmeckende Masse zurück. Die wässerige Lösung des Ononid's gibt mit essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Kupferoxyd und doppelt chromsaurem Bleioxyd Niederschläge.

Pektin.

Pflanzengallerte.

$C_{28}\ H_{21}\ O_{24}$.

Atomgewicht: H_2 = 1 . 381. O = 100 . 4762.

100 Theile C 44,09 H 5,51 O 50,40 *).

Braconnot: Annal. de chimie et de physiq. 28; 173, und 30; 96.
Mulder: Erdm. und March. Journal 14; 270.
Regnault: Journal de pharmac. 24; 201, und Erdm. Journal 14; 277.
Fremy: Annal. der Pharmaz. 35; 343, und Erdm. Journal 21; 1.
Fromberg: Annal. der Pharmaz. 48; 56, und Erdm. und March. Journal 32; 182.
Chodnew: Annal. der Pharmaz. 51; 358.

§. 348. *Vorkommen.* **Das Pektin gehört zu den verbreitetsten Pflanzenverbindungen, und findet sich wahrscheinlich in**

---

*) Das Pektin wurde zuerst von *Vauquelin* und später von *Braconnot* in den meisten Pflanzen nachgewiesen; es ist von *Mulder*, *Regnault*, *Fremy*, *Fromberg* und zuletzt von *Chodnew* analysirt worden. Die Angaben dieser Chemiker sowohl über die Zusammensetzung als die chemischen Verhältnisse des Pektins weichen sehr von einander ab. Nach den Analysen von *Mulder* besteht dasselbe aus:

			gefunden.		
12 At.	Kohlenstoff	45,47	45,477	45,473	45,198
8 „	Wasserstoff	4,95	5,392	5,260	5,35
10 „	Sauerstoff	49,58	49,131	49,257	49,45
		100,00	100,000	100,000.	

Später analysirte *Fremy* das Pektin, und fand es zusammengesetzt aus:

24 At.	Kohlenstoff	43,10	43,5	43,5
17 „	Wasserstoff	5,02	5,2	5,1
22 „	Sauerstoff	51,78	51,3	51,4
		100,00	100,0	100,0.

Die Untersuchungen von *Fromberg* bestätigten die Angaben von *Mulder*. *Chodnew* hat gezeigt, dass sich die Erscheinungen, welche das Pektin darbiethet, am besten erklären lassen, wenn obige Formel zu Grunde gelegt wird. Das nach seiner Methode rein dargestellte Pektin fand er zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	43,70	43,79	43,79
Wasserstoff	5,63	5,41	5,84
Sauerstoff	50,67	50,80	50,37
	100,00	100,00	100,00.

War dasselbe nicht vollständig durch eine Säure von den unorganischen

jeder Pflanze. Sie kommt in sehr vielen Wurzeln vor, wie in den: von Scorzonera hispanica, Apium graveolens, Daucus Carota, Brassica Napus, Polonia officinalis etc.; in den Knollen von Dahlia pinnata, Helianthus tuberosus, Allium Cepa; in den Stengeln und Blättern Kraut-artiger Gewächse, in den innern Rindentheilen sämmtlicher Pflanzen; in den Obstarten, wie Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Aprikosen, Johannisbeeren, Kürbisfrüchten etc.

Nach *Poumarade* ist das Pektin ein organisirtes Gewebe, nämlich das Zellgewebe der Früchten, Wurzeln, Rinden, Stengeln etc. (Compt. rend. 9; 660).

§. 349. *Darstellung.* Fleischige Früchte, wie Birnen und Aepfel werden zerrieben, und der Saft ausgepresst. Der erhaltene Saft wird einige Zeit gekocht, und dann mit absolutem Weingeist vermischt, wodurch das Pektin in Gestalt einer Gallerte gefällt wird. Dieselbe wird einigemal mit Weingeist und Aether ausgewaschen, und jedesmal stark ausgepresst, wodurch sie ihr Gallert-artiges Aussehen verliert, und undurchsichtig und holzartig wird. Das so erhaltene Pektin wird in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure vermischt, dann das Pektin abermals durch Weingeist gefällt und getrocknet. (Das so erhaltene Pektin gibt nur 1,5 % Asche, während das nicht mit Salzsäure gereinigte nach dem Verbrennen 8,76 % Rückstand hinterlässt, *Chodnew.*)

§. 350. *Eigenschaften.* Das auf die angegebene Weise dargestellte Pektin ist farblos, holzartig, lässt sich nach dem Trocknen leicht zerreiben, löst sich in Wasser zu einer opalisirenden, schwach sauren Flüssigkeit auf. Das nicht mit Säure behandelte Pektin erscheint als eine halbdurchscheinende Masse, wie Hausenblase; es ist geruchlos, besitzt einen faden Geschmack und reagirt nicht sauer. In Wasser quillt es auf; 100 Theile Wasser geben mit 1 Theil Pektin eine gelatinirende Flüssigkeit.

§. 351. *Zersetzungen.* 1) Bei der trocknen Destillation gibt das Pektin die gewöhnlichen Produkte. Mit Salpetersäure liefert es nach *Chodnew* Schleimsäure und Kleesäure und nach *Fremy* Zuckersäure. Die Einwirkungen des Chlors, Broms und Jods sind nicht untersucht.

Salzen befreit, so erhielt er Resultate, welche mit denen von *Mulder* und *Fremy* mehr übereinstimmten. Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Pektin enthält 8—9 Prozent Asche, welche Kalkerde, Bittererde, Kali, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor enthält. Man sehe pektinige Säure, Pektinsäure und Metapektinsäure.

2) Wird eine Auflösung des Pektins in Wasser mit einer geringen Menge Salzsäure gekocht, so färbt sie sich nach kurzer Zeit rosenroth; zugleich bildet sich Zucker und eine Säure, wahrscheinlich Aepfelsäure; wie Salzsäure wirkt auch verdünnte Schwefelsäure, nur ist die Färbung nicht so schön rosenroth. Die Zuckerbildung erfolgt in sehr kurzer Zeit schon beim Erwärmen im Wasserbade; zugleich entweicht etwas Ameisensäure. Salpetersäure bildet, wie es scheint, nur Schleimsäure, aber keine Zuckersäure (*Chodnew*) *).

3) Wird eine durchsichtige und flüssige Pektinlösung mit Pflanzeneiweiss zusammengebracht, welches durch Fällen mittelst Weingeist aus Früchten erhalten wird, so wird die Lösung nach einiger Zeit klebrig und verwandelt sich in eine Gallert-artige consistente Masse von Pektinsäure (*Fremy*).

4) Wird eine Lösung von Pektin mit etwas Kali erwärmt, so geht es in Pektinsäure und Metapektinsäure (s. §. 359) über; wird dann die Lösung mit einer Säure vermischt, so scheidet sich keine Gallerte mehr aus. Kohlensaures Kali und Natron wirken nach *Fremy* auf gleiche Weise.

§. 352. *Verbindungen.* Die wässerige Lösung des Pektins gibt mit den Baryt-, Strontian-, Beryllerdesalzen, ferner mit den Quecksilberoxydul-, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydsalzen Niederschläge. Dagegen bringen die Salze von Kalk und Thonerde, von Quecksilber- und Silberoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Brechweinstein, kieselsaures Kali und Gerbsäure keinen Niederschlag hervor. Soll sich das Pektin mit den Basen verbinden, so dürfen sie nicht im Uebermass auf dasselbe einwirken.

Wird eine frisch bereitete Auflösung von Pektin mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, so entsteht Pektinbleioxyd, aus welchem

*) Diese Versuche von *Chodnew* wiederlegen die bisherige Annahme, namentlich die von *Fremy*, dass das Pektin nicht in Zucker übergeführt werden könne. Nach *Fremy* soll das Pektin durch Kochen mit Säure in Pektinsäure übergehen. Zu dieser Annahme gab die Zusammensetzung des Pektins Veranlassung, indem es weniger Wasserstoff enthält, als die Verbindungen, welche sich durch ihre Umwandlung in Zucker auszeichnen; es werden aber nach *Chodnew* neben Zucker noch andere Produkte gebildet. Derselbe macht darauf aufmerksam, dass sich in den meisten Früchten, Wurzeln, Beeren etc., weder vor noch nach der Reifung Amylum vorfinde, woraus sich der Zucker bilden könne, dass das Pektin der Aepfel und Birnen nach längerm Liegen verschwinde, und in demselben Verhältniss der Zuckergehalt zunehme.

durch Schwefelwasserstoff unverändertes Pektin abgeschieden werden kann. Die Verbindung enthält 15,6 % Bleioxyd. Wird die Pektinlösung einige Zeit gekocht, und dann mit Bleizuckerlösung gefällt, so enthält der Niederschlag 16,5 % Bleioxyd. Bleibt die Pektinlösung mehrere Tage stehen, so sollen Bleiverbindungen erhalten werden, welche 22 bis 24 % Bleioxyd enthalten. Nach *Fremy* soll dieses Zunehmen der Sättigungscapacität darin bestehen, dass das Pektin nach und nach 1 At. Wasser aufnehme, welches durch 1 At. Basis vertreten werden kann. So lange nun das Pektin noch kein ganzes Atom Wasser aufgenommen habe, so lange würden Verbindungen von verschiedem Gehalte an Basis gebildet. *Chodnew* hat zwei Bleiverbindungen erhalten, von denen die eine 30,45 %, die andere 30,45 % Bleioxyd enthielt. Man vergleiche auch die Versuche von *Mulder* l. c.

Pektinige Säure.

$C_{28}H_{21}O_{25} = C_{28}H_{20}O_{24}, HO$.
Atomgewicht: H = 1 . 389. O = 100 . 4862.

		gefunden.		
Kohlenstoff	43,18	43,02	42,92	43,55
Wasserstoff	5,39	5,72	5,59	15,48
Sauerstoff	51,22	51,26	51,49	50,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Chodnew: l. c. 375.

§. 353. *Vorkommen und Darstellung.* Die pektinige Säure wurde zuerst von *Chodnew* beobachtet. Sie findet sich ohne Zweifel überall, wo Pektin vorkommt, in Verbindung mit Kalk (man vergl. unten: Ueberpektinsäure). Um sie zu erhalten, werden zerriebene und ausgewaschene weisse Rüben mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht. Die erhaltene gallertartige Masse wird auf ein Filter gebracht, und das Filtrat mit Weingeist vermischt. Die Gallerte wird einigemal mit Weingeist und Aether ausgewaschen, und jedesmal ausgedrückt, und dann getrocknet. (Es reicht zur Darstellung der pektinigen Säure schon hin, die ausgewaschenen Rüben einige Zeit mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen.) Die durch Auskochen unreifer Stachelbeeren mit Säuren erhaltene Gallerte ist ebenfalls keine Pektinsäure, sondern pektinige Säure.

§. 354. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Die getrocknete pektinige Säure besitzt ein Holz-artiges Ansehen; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Wird sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, so färbt sie sich unter Bildung von Zucker, Ameisensäure und wahrscheinlich Aepfelsäure

rosenroth. Mit Kalilauge erwärmt, geht sie in Pektinsäure über; überhaupt verhält sich die pektinige Säure in fast allen Beziehungen wie Pektin.

§. 355. *Verbindungen*. Die wässerige Lösung von Pektin gibt mit einem Ueberschuss von Kali und Kalkwasser einen gallertartigen Niederschlag.

Pektinigsaures Bleioxyd. Zu einer wässerigen Lösung von pektiniger Säure wird eine Lösung von Bleizucker gesetzt, und der Gallert-artige Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen und starken Auspressen getrocknet. Es besteht aus:

			gefunden.	
28 At.	Kohlenstoff	34,17	33,79	34,25
20 „	Wasserstoff	4,07	4,13	4,32
24 „	Sauerstoff	39,07	39,98	39,28
1 „	Bleioxyd	22,69	22,10	22,15
		100,00	100,00	100,00.

$Pl\,O,\ C_{28}\,H_{20}\,O_{24}$.

Pektinigsaures Silberoxyd. Eine Auflösung von pektiniger Säure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, die Flüssigkeit wird dickflüssig und färbt sich roth. Werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt, so nimmt sie beim Erwärmen eine dunkelbraunrothe Farbe an, bleibt aber selbst nach einigen Tagen noch klar. Wird die Auflösung der pektinigen Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so schlägt Weingeist die Silberverbindung gallertartig nieder, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100⁰ folgende Zusammensetzung hat:

			gefunden.	
28 At.	Kohlenstoff	33,62	34,86	
20 „	Wasserstoff	4,12	4,03	
24 „	Sauerstoff	39,00	38,57	
1 „	Silberoxyd	23,26	23,40	23,40
		100,00	100,00.	

$Ag\,O,\ C_{28}\,H_{20}\,O_{24}$.

Pektinsäure.

Gallertsäure.

$C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$.

Atomgewicht: H = 1 . 396. O = 100 . 4950.

100 Theile: C 42,42 H 5,05 O 52,53 *).

Braconnot: Annal. der Pharmaz. 5; 275.
Mulder: Erdm. Journal 14; 270.
Regnault: ibid. 277.
Fremy: Annal. der Pharmaz. 55; 343.
Fromberg: ibid. 48; 58.
Chodnew: ibid. 51; 360.

§. 356. *Vorkommen und Bildung.* Nach den Versuchen von *Chodnew* kommt die Pektinsäure nicht schon gebildet im Pflanzenreiche vor, sondern entsteht immer durch Einwirkung von Alkalien auf Pektin und pektinige Säure.

§. 357. *Darstellung aus den weissen Rüben.* Die geriebenen, ausgewaschenen und ausgepressten weissen Rüben werden ¼—½ Stunde lang mit verdünntem kaustischem Kali gekocht, und dann die Masse durch feine Leinwand colirt. Aus der unklaren Lösung

---

*) Die Pektinsäure wurde von *Mulder*, *Regnault*, *Fremy*, *Fromberg* und *Chodnew* analysirt. Die Resultate ihrer Analyse sind:

	Mulder.		*Regnault.*	*Fremy.*
Kohlenstoff	45,19	45,36	43,57	43,20
Wasserstoff	5,35	4,95	4,42	5,02
Sauerstoff	49,45	49,58	52,00	51,78
	100,00	100,00	100,00	100,00.

und nach:

	Fromberg.		*Chodnew.*		
Kohlenstoff	44,56	44,59	42,03	42,25	42,39
Wasserstoff	5,28	5,07	5,30	5,29	5,05
Sauerstoff	50,16	50,34	52,67	52,46	52,53
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mulder gab für die Zusammensetzung der Pektinsäure die Formel: $C_{12}\ H_8\ O_{10}$; er nahm folglich die gleiche Zusammensetzung an, wie im Pektin. *Regnaults* Formel ist: $C_{11}\ H_7\ O_{10}$, und nach *Fremy* besteht die Pektinsäure aus $C_{24}\ H_{17}\ O_{22}$. Die obige Formel hat *Chodnew* festgestellt, und dieselbe aus den pektinsauren Salzen abgeleitet. *Frombergs* Resultate stimmen mit denen von *Mulder* überein; sie weichen aber sehr ab von denen von *Regnault*, *Fremy* und *Chodnew*. Die *Chodnew*'schen Analysen sind nach C = 75, und die von *Regnault* und *Fremy* nach dem früher angenommenen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.

wird die Pektinsäure durch Salzsäure präcipitirt, und die zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist ausgewaschene und ausgepresste Säure in Ammoniak gelöst; die ammoniakalische Lösung wird filtrirt, und aus dem Filtrat die Pektinsäure mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure präcipitirt. Sie wird zuerst mit saurem, dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen, und bei jedesmaligem Auswaschen mit der Hand ausgepresst und getrocknet (*Chodnew*). Es versteht sich von selbst, dass statt weisser Rüben alle Pflanzenstoffe angewandt werden können, welche Pektin und pektinige Säure enthalten.

§. 358. *Eigenschaften.* Die Pektinsäure hat im getrockneten Zustande ihr gallertartiges Ansehen vollständig verloren; sie ist Holzfaser-artig, lässt sich leicht pulvern, ist farblos und nimmt erst bei 120° einen Stich ins gelbliche an. Sie schmeckt im feuchten Zustande deutlich sauer und röthet Lakmuspapier; selbst in kochendem Wasser ist sie nur in geringer Menge löslich. Die filtrirte Lösung ist farblos und gesteht nicht beim Erkalten. Wird aber die Lösung mit Weingeist vermischt, so scheidet sich die Pektinsäure in Gestalt einer farblosen Gallerte aus. Das gleiche erfolgt auch, wenn in der Pektinlösung Zucker gelöst wird.

§. 359. *Zersetzungen.* 1) Wird die Pektinsäure einige Zeit mit einer Auflösung von Kali gekocht, so verliert sie die Eigenschaft, durch Säuren Gallert-artig gefällt zu werden; jedoch verhalten sich nicht alle Säuren gleich; bei Zusatz von Essigsäure bleibt die Flüssigkeit unverändert, selbst bei einem grossen Ueberschuss der Säure; Salzsäure und Salpetersäure aber geben nach kurzer Zeit eine Trübung und zuletzt einen flockigen Niederschlag. Wird sogleich nach Zusatz der Salz- oder Salpetersäure zu der Flüssigkeit Chlorcalcium oder Chlorbaryum gesetzt, so entsteht nach einigen Minuten ein flockiger, durchsichtiger Niederschlag. Wird die alkalische Lösung mit Essig- oder Schwefelsäure neutralisirt, so bildet sich nach Zusatz von Weingeist eine Gallerte; ebenso erzeugt in der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit Bleiessig einen gallertartigen Niederschlag, der dem basisch pektinsauren Bleioxyd gleicht. Auch wenn die Pektinsäure mehrere Tage mit Kalilauge gekocht wird, so scheidet Weingeist aus der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit noch eine Gallerte aus. Da die Pektinsäure aus ihren Verbindungen durch Säuren Gallert-artig abgeschieden wird, so ergibt sich, dass bei der Behandlung mit Kali die Pektinsäure eine Veränderung erlitten hat. Die Bleiverbindung dieser veränderten Säure besteht aus:

28	At.	Kohlenstoff	27,13
20	„	Wasserstoff	3,23
26	„	Sauerstoff	33,51
2	„	Bleioxyd	36,03.

Wird die Bleiverbindung in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine schwarze Flüssigkeit, die weder durch Kochen, noch durch Filtration vom Schwefelblei getrennt werden kann; auch Zusatz von Weingeist bewirkt nicht die Ausscheidung des Schwefelbleis. Nach einigen Stunden erstarrt die weingeistige Flüssigkeit zu einer Gallerte.

Mit diesen Versuchen von *Chodnew* stimmen die frühern von *Fremy* nicht überein. Wird nach *Fremy* Pektinsäure oder auch Pektin in einem geringen Ueberschuss von Kali gelöst, und die Lösung so lange gekocht, bis Säuren keine Pektinsäure mehr fällen, so ist die Pektinsäure in eine neue Säure verwandelt, welche *Fremy Metapektinsäure* genannt hat. Nach *Fremy* besitzt dieselbe einen stark sauren Geschmack, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, ist zerfliesslich, löst sich auch leicht in Weingeist, ist nicht flüchtig und kommt in ihren Eigenschaften am meisten mit der Aepfelsäure überein. Diese Umwandlung der Pektinsäure in Metapektinsäure soll in der Aufnahme von 5 At. Wasser bestehen, welche in den Salzen durch 5 At. Basis vertreten sein sollen.

Da sich die Metapektinsäure nach *Fremy* auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Pektinsäure bilden soll, nach den Untersuchungen von *Chodnew* aber Pektinsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und in eine Säure übergeführt wird, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet, und wahrscheinlich Aepfelsäure ist, so scheint hieraus hervorzugehen, dass die Metapektinsäure von *Fremy* nichts anderes ist, als diese von *Chodnew* durch Zersetzung der Pektinsäure erhaltene Säure.

Abweichend in den analytischen Resultaten sowohl mit den Versuchen von *Chodnew*, als mit denen von *Fremy* sind die von *Fromberg*. Derselbe kochte Pektinsäure so lange mit reinem und kohlensaurem Natron, bis durch Uebersättigung mit Essigsäure kein Niederschlag mehr entstand, und fällte die so erhaltene saure Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene gelblich-braune, durchscheinende, Gelée-artige Niederschlag, bestand nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 140° aus:

Säure	58,61
Bleioxyd	41,39
	100,00.

und die Zusammensetzung der organischen Säure war:

Kohlenstoff	43,22	43,31
Wasserstoff	5,37	5,29
Sauerstoff	49,41	49,40
	100,00	100,00.

was wenig von der Zusammensetzung der Pektinsäure nach *Frombergs* Analysen abweicht. Selbst nach 16stündigem Kochen der Pektinsäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche nach Uebersättigung mit Essigsäure, mit Kalk-, Baryt- und Kupfersalzen noch einen Niederschlag gab. Die durch Präcipitation mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Verbindung war halb durchscheinend, Gelée-artig, und enthielt 46 % Bleioxyd.

Aus diesen Versuchen geht wohl mit Bestimmtheit hervor, dass die Metapektinsäure von *Fremy* nicht existirt; dagegen kann die durch Behandlung mit Kali veränderte Pektinsäure, welche durch Essigsäure nicht mehr Gallert-artig gefällt wird, *Metapektinsäure* genannt werden.

§. 360. *Verbindungen* *). Die Pektinsäure sättigt 2 Atom Basis, wodurch sie sich von der pektinigen Säure unterscheidet. Um die pektinsauren Salze rein zu erhalten, müssen die durch Fällung erhaltenen Niederschläge, nach *Chodnew*, stets mit der Hand in der Flüssigkeit selbst ausgepresst, und mehrmalen auf dieselbe Weise mit frischem Wasser behandelt werden. Das Salz verliert dann das gallertartige Ansehen, wird Holzfaser-artig, und lässt sich dann trocken leicht pulvern. Im gallertartigen Zustande müssen sie vollkommen durchsichtig sein, was das beste Kennzeichen ihrer Reinheit ist.

*) *Fremy* gibt an, dass bei der Sättigung der Pektinsäure mit Basen, sich die Sättigungscapacität fortwährend verändere. Wird nach *Fremy* Pektinsäure auf ein Filter gebracht, und dieselbe mit kochendem Wasser benetzt, und dann die Masse auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, so gibt die Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen Niederschlag, welcher 30 % Bleioxyd enthält. Wird die auf dem Filter zurückgebliebene Pektinsäure 3 Stunden lang gekocht, so gibt sie ein Bleisalz, welches 35 %, und bei Tage-langem Kochen ein Bleisalz, welches 41,9 % Bleioxyd oder 2 At. enthält. Nach *Chodnew* ändert jedoch die Pektinsäure ihre Sättigungscapacität nicht. Wird nach *Chodnew* eine Auflösung von pektinsaurem Kali durch ein Metallsalz gefällt, so entstehen Gallert-artige Niederschläge, welche nach dem Auswaschen und Austrocknen nie bei der Analyse übereinstimmende Resulte geben, weil die voluminösen Niederschläge stets von den Metallsalzen zurückbehalten, welche durch Auswaschen nicht vollständig entfernt werden können. Eine andere Quelle von Fehlern kann auch nach *Chodnew* in den sauren Eigenschaften der metallischen Lösung liegen, wodurch ein Theil der Pektinsäure Gallert-artig gefällt wird, und dann nicht mehr mit dem Metalloxyd sich vereinigt.

Pektinsaures Kali. Pektinsäure wird in einem geringen Ueberschuss einer kaustischen Kalilösung gelöst, die Lösung mit Weingeist vermischt, und das pektinsaure Kali, welches sich Gallertartig ausscheidet, mit Weingeist ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 120⁰ besitzt das Salz ein Holzfaser-artiges Ansehen, löst sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auf, und besteht aus:

			gefunden.
28 At.	Kohlenstoff	34,25	33,80
20 „	Wasserstoff	4,07	4,31
26 „	Sauerstoff	42,44	43,10
2 „	Kali	19,24	18,89
		100,00	100,00.

$2\,KO + C_{28}\,H_{20}\,O_{26}$.

Wird das Salz auf 150—160⁰ erhitzt, so wird es gelbbraun unter Verlust von 2 At. Wasser. Es besteht dann aus:

			gefunden.
28 At.	Kohlenstoff	35,56	35,44
18 „	Wasserstoff	3,81	4,02
24 „	Sauerstoff	40,65	40,54
2 „	Kali	19,98	20,00
		100,00	100,00.

Pektinsaures Natron. Wird wie das Kalisalz erhalten, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinkommt; es besteht aus 2 At. Natron und 1 At. Pektinsäure (*Chodnew*).

Pektinsaures Ammoniak. Eine Auflösung der Pektinsäure in Ammoniak wird durch Weingeist präcipitirt. Das Salz stellt im reinen Zustande eine durchsichtige, farblose, sehr zarte Gallerte dar. Nach dem Trocknen bei 100⁰ wird es rothbraun, lässt sich nicht pulvern, löst sich in Wasser zu einer klaren, aber gefärbten Flüssigkeit auf, und reagirt sauer.

Pektinsaures Baryt. Eine Auflösung von pektinsaurem Kali oder Ammoniak wird durch Chlorbaryum gefällt. Es stellt eine wasserklare Gelée dar, welche ganz andere Eigenschaften, als die der Pektinsäure besitzt, indem sie ziemlich hart ist, und sich nicht so leicht zusammendrücken lässt. Diese Eigenschaft haben nach *Chodnew* alle pektinsauren Salze, wenn sie durch Fällen aus einer kalten Auflösung dargestellt werden. Bei 120⁰ getrocknet nimmt das Barytsalz eine gelbliche Farbe an, und besteht dann aus:

			gefunden.
28 At.	Kohlenstoff	30,58	30,50
20 „	Wasserstoff	3,65	3,69
26 „	Sauerstoff	37,90	38,13
2 „	Baryt	27,68	27,88
		100,00	100,00.

$2\ BO + C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$ *(Chodnew).*

Pektinsaurer Kalk. Wird wie das vorige Salz erhalten, mit dem es in allen Eigenschaften übereinkommt. Es besteht bei 120° getrocknet aus:

			gefunden.	
28 At.	Kohlenstoff	37,08	36,89	36,65
20 „	Wasserstoff	4,41	4,53	4,77
26 „	Sauerstoff	45,91	46,20	46,16
2 „	Kalk	12,57	12,38	12,42
		100,00	100,00	100,00.

$2\ Ca\ O + C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$ *(Chodnew).*

Basisch pektinsaures Bleioxyd. Wird zu einer heissen Auflösung von Pektinsäure eine Bleizuckerlösung gesetzt, so fällt basisch pektinsaures Bleioxyd zu Boden; die Gallerte, welche anfangs gefällt wird, zerfällt beim Umrühren zu durchsichtigen Flocken, welche nach dem Trocknen gelblich werden *(Chodnew).* Dieselbe Verbindung bildet sich auch nach *Regnault*, wenn eine Lösung von schwach basisch pektinsaurem Ammoniak mit Bleizuckerlösung gefällt wird. Es besteht aus:

			gefunden.		
			Chodnew.	*Regnault.*	*Fremy.*
28 At.	Kohlenstoff	23,28	23,06		
19 „	Wasserstoff	2,63	2,55		
25 „	Sauerstoff	27,72	28,07		
3 „	Bleioxyd	46,37	46,32	48,74	46,7
		100,00	100,00.		

$3\ Pl\ O + C_{28}\ H_{19}\ O_{24}$.

Neutrales pektinsaures Bleioxyd. Dieses Salz wird nach *Codnew* erhalten, wenn eine kalte Lösung von Pektinsäure mit Bleizuckerlösung präcipitirt wird. Es besteht aus:

			berechnet.
2 At.	Bleioxyd	36,03	36,06
1 „	Pektinsäure	63,97	63,93
		100,00	100,00.

$2\ Pb\ O + C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$.

Pektinsaures Kupferoxyd. Wird wie das Kalk- und Barytsalz erhalten. Es ist vor und nach dem Trocknen grün, und besteht, bei 120° getrocknet, nach *Chodnew* aus:

			gefunden.	
28 At.	Kohlenstoff	35,34	35,09	
20 „	Wasserstoff	4,19	4,21	
26 „	Sauerstoff	43,79	43,84	
2 „	Kupferoxyd	16,68	16,86	16,38
		100,00	100,00.	

$2\,CuO + C_{28}H_{20}O_{26}$.

Pektinsaures Silberoxyd. Eine Lösung von Pektinsäure in Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt. Ist freie Säure vorhanden, so wird zugleich etwas reine Pektinsäure abgeschieden. Das Salz besteht aus:

			gefunden. *Chodnew.*	gefunden. *Fremy.*
28 At.	Kohlenstoff	26,73	26,45	27,25
20 „	Wasserstoff	3,48	3,14	3,32
26 „	Sauerstoff	33,13	33,75	32,63
2 „	Silberoxyd	36,96	36,70	36,80
		100,00	100,00	100,00.

$2\,AgO + C_{28}H_{20}O_{26}$.

Auch *Regnault* hat mehrere Verbindungen der Pektinsäure mit Silberoxyd erhalten, welche 36,95 und 36,68 % Silberoxyd enthielten.

Ueberpektinsäure.

$C_{28}H_{19}O_{27}$.

Atomgewicht: H = 1 . 404. O = 100 . 5050.

		gefunden.	
Kohlenstoff	41,68	41,52	41,39
Wasserstoff	4,71	4,75	4,92
Sauerstoff	53,61	53,73	53,69
	100,00	100,00	100,00.

Chodnew: Annal. der Pharmaz. 51; 380.

§. 361. *Vorkommen und Darstellung.* Die Ueberpektinsäure wurde von *Chodnew* entdeckt. Sie findet sich gemeinschaftlich mit pektiniger Säure in allen pektinhaltigen Pflanzenstoffen verbunden mit Kalk. Sie unterscheidet sich wesentlich von der Pektinsäure dadurch, dass sie sich nicht in Ammoniak löst. Um die Ueberpektinsäure zu erhalten, werden die zerriebenen und ausgepressten Rüben mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und der gut ausgewaschene Rückstand mit kochendem verdünntem

Kali behandelt. Aus der filtrirten Lösung wird durch verdünnte Salzsäure die Ueberpektinsäure gefällt. Dieselbe gleicht in ihren Eigenschaften ganz der Pektinsäure. Sie bildet mit allen Basen Gallert-artige Niederschläge. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizuckerlösung gefällt, so wird eine Bleiverbindung erhalten, welche 37 % Bleioxyd enthält.

Aus den Untersuchungen von *Chodnew* ergibt sich, dass in den Pflanzen, namentlich in den Früchten, immer pektinige- und Ueberpektinsäure gemeinschaftlich in Verbindung mit Kalk enthalten sind. Werden zerriebene weisse Rüben einige Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen, so verlieren sie ihre Undurchsichtigkeit, und, indem sie gallertartig werden, theilweise auch ihr holzartiges Ansehen. Werden sie dann mit Wasser ausgewaschen, und mit sehr verdünntem Kalkwasser übergossen, so nehmen sie nach *Chodnew* wieder ihre frühern Eigenschaften an; sie werden wieder undurchsichtig, holzfaserig, und geben keine Gallerte mehr beim Kochen mit Wasser, indem sich die Säuren wieder mit Kalk verbinden, welcher ihnen durch die Behandlung mit Salzsäure entzogen wurde. Hieraus geht hervor, dass die Form und die Dichtigkeit der Früchte, Rüben etc. durch die Verbindungen der pektinigen Säure und Ueberpektinsäure mit Kalk bedingt werden. Diess beweist auch, dass die Entstehung der Gallerte aus unreifen Früchten, wenn dieselben mit Säuren gekocht werden, ganz einfach von der Auflösung des Kalks abhängig ist, wodurch die pektinige Säure in Wasser löslich wird. Auch durch Kochen der unreifen Stachelbeeren mit Kali wird Pektinsäure erhalten, woraus hervorgeht, dass die gallertartigen Verbindungen schon in den unreifen Früchten vorkommen, und nicht erst durch Einwirkung einer Säure gebildet werden (*Chodnew*).

§. 362. *Zusammensetzung des Fruchtmarkes. Chodnew* hat auch das Mark der Aepfel und Rüben untersucht. Die Aepfel und Rüben wurden zerrieben, und so lange mit verdünnter Säure, Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen, bis sie geschmack- und geruchlos waren, und dann bei 115° getrocknet. Eine Partie Aepfel wurden vor dem Auswaschen mit verdünnter Säure, Wasser, Weingeist und Aether mit verdünntem Kali gekocht. Die Zusammensetzung des Marks wurde dadurch nicht verändert. *Chodnew* gibt für das Fruchtmark die Formel $C_{28} H_{22} O_{22}$, nämlich:

			gefunden.			
			Aepfelmark.		Dasselbe mit Kali behandelt.	Rübenmark.
28 At.	Kohlenstoff	45,90	45,89	45,92	45,94	45,97
22 „	Wasserstoff	6,01	6,27	6,28	6,25	6,13
22 „	Sauerstoff	48,09	47,84	47,80	47,83	49,90
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Werden die Resultate der Untersuchung von *Chodnew* zusammengestellt, so ergibt sich, dass die Gallert-artigen Substanzen in einem genauen Zusammenhang stehen:

Fruchtmark	$C_{28}\ H_{22}\ O_{22}$.
Pektin	$C_{28}\ H_{21}\ O_{24}$.
Pektinige Säure	$C_{28}\ H_{21}\ O_{25}$.
Pektinsäure	$C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$.
Ueberpektinsäure	$C_{28}\ H_{19}\ O_{27}$.

Wie entsteht aber die Pektinsäure aus dem Pektin und der pektinigen Säure? Erfolgt ihre Bildung nur unter Mitwirkung von Sauerstoff?

Glucinsäure *).

Kalizuckersäure.

$C_8\ H_5\ O_5$.

Atomgewicht: H = 1 . 93. O = 100 . 1162,5.

100 Theile: C 51,61 H 5,37 O 43,02.

Peligot: Erdm. und March. Journal 15; 102.

Mulder: ibid. 19; 187.

§. 363. *Bildung.* Die Glucinsäure bildet sich, wie zuerst *Peligot* gezeigt hat, wenn eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Auflösung von Traubenzucker längere Zeit in einem offenen Gefässe sich selbst überlassen wird. Nach einigen Wochen ist die alkalische Reaction der Auflösung vollkommen verschwunden. Sie bildet sich ferner, nach den Untersuchungen von *Mulder*, beim Kochen einer Zuckerlösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (S. 408 und 427).

§. 364. *Darstellung.* 1) Die mit Kalkhydrat gesättigte Lösung von Traubenzucker wird filtrirt und 3—4 Wochen in einem offenen Gefässe stehen gelassen. Ist die alkalische Reaction verschwunden, so wird aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit der Theil Kalk, welcher noch mit unzersetztem Zucker verbunden, durch Kohlensäure gefällt. Zu der vom kohlensauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit wird so lange eine Lösung von Bleiessig gesetzt, als der Niederschlag noch gefärbt erscheint; dieser gefärbte Niederschlag von apoglucinsaure Bleioxyd wird entfernt, und dann durch weitern Zusatz von Bleiessig das glucinsaure Bleioxyd

*) Auf die nähern Verbindungen des Pflanzenreichs lasse ich ihre allgemeinen Zersetzungsprodukte folgen, welche theils durch Einwirkung von Säuren und Alkalien, theils durch den Einfluss der Luft gebildet werden, und welche als die allgemeinen organischen Verbindungen der Aker- und Dammerde angesehen werden müssen.

gefällt; der weisse Niederschlag wird nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Auflösung der Glucinsäure im Luft-leeren Raume verdunstet *(Peligot)*.

2) Die von den Ulminsubstanzen bei der Einwirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zucker gebildete, abfiltrirte, braunrothe Flüssigkeit (S. 408) wird mit Kreide gesättigt, dann filtrirt und das braune Filtrat abgedampft. Da während des Abdampfens die Flüssigkeit wieder sauer wird, indem der glucinsaure Kalk durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft zum Theil, unter Bildung von kohlensaurem Kalk, in sauren glucinsauren Kalk übergeht *), so wird sie abermals gesättigt. Als Rückstand bleibt ein schöner, rothbrauner klarer Syrup, der zur Abscheidung des apoglucinsauren Kalks mit Weingeist geschüttelt wird. Die vom apoglucinsauren Kalk abfiltrirte, wenig gefärbte Flüssigkeit wird durch Thierkohle gänzlich entfärbt. Nach einigen Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit krystallinische Nadeln von saurem, glucinsaurem Kalk aus, während der noch vorhandene unkrystallisirbare Zucker gelöst bleibt. Das Kalksalz wird in Wasser gelöst, und durch Bleiessig zersetzt. Der weisse Niederschlag von glucinsaurem Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat im leeren Raume verdunstet *(Mulder)*.

§. 365. *Eigenschaften.* Die Glucinsäure stellt nach *Peligot* eine nicht krystallinische weisse Masse dar, welche aus der Luft Wasser anzieht, sich äusserst leicht in Wasser löst, deutlich sauer schmeckt und Lakmus röthet. Nach *Mulder* erscheint die Glucinsäure als eine feste Masse, welche kein Wasser aus der Luft anzieht, sich leicht in Wasser und Weingeist löst und sauer reagirt.

§. 366. *Zersetzungen.* 1) Wird die wässerige Lösung der Glucinsäure längere Zeit an der Luft gekocht, so bildet sich unter Sauerstoffabsorption und brauner Färbung Apoglucinsäure.

$$\begin{array}{lll} & 3 \text{ At. Glucinsäure} & C_{24}\,H_{15}\,O_{15} \\ + & 11 \text{ „ Sauerstoff} & O_{11} \\ \hline & & C_{24}\,H_{15}\,O_{26}. \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ At. Apoglucinsäure} & C_{18}\,H_{10}\,O_{10} \\ 6 \text{ „ Kohlensäure} & C_{6}\,O_{12} \\ 4 \text{ „ Wasser} & H_{4}\,O_{4} \\ \hline & C_{24}\,H_{15}\,O_{26}. \end{array} \right.$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt auch, nur schneller, wenn bei Zutritt der Luft die Lösung der Glucinsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht wird.

---

*) Nach *Peligot* soll eine Lösung von glucinsaurem Kalk durch Kohlensäure nicht gefällt werden.

2) Wird die Glucinsäure mit concentrirter Säure behandelt, so geht sie, ohne Bildung von Ulmin, Ulminsäure oder Huminsäure, in Humin über.

5 At. Glucinsäure	=	1 At. Humin		$C_{40}\ H_{15}\ O_{15}$
$C_{40}\ H_{25}\ O_{25}$		10 ,, Wasser		$H_{10}\ O_{10}$
				$C_{40}\ H_{25}\ O_{25}$.

Hieraus erklärt sich, dass, wenn durch eine schwache Säure nicht aller Rohrzucker in Ulmin und Ulminsäure verwandelt ist, durch eine stärkere Säure noch viel Humin gebildet werden kann (*Mulder*).

§. 367. *Glucinsaure Salze.* Von den Alkalien wird die Glucinsäure leicht aufgelöst.

Glucinsaurer Kalk. Kohlensaurer Kalk bildet mit der Glucinsäure nach *Mulder* nur *sauren glucinsauren Kalk.* Das *neutrale* Kalksalz ist im feuchten Zustande eine weisse, sich ins Strohgelbe ziehende Gallerte, welche leicht Kohlensäure anzieht, und sich in ein saures Salz verwandelt. Bei 100° getrocknet ist es Luft-beständig, lässt sich leicht pulvern, und verbreitet beim Verbrennen den Geruch des brennenden Papiers. Das saure Salz besteht aus:

			gefunden.
16 At.	Kohlenstoff	38,55	38,42
10 ,,	Wasserstoff	4,33	4,46
10 ,,	Sauerstoff	34,67	33,90
2 ,,	Kalk	22,45	23,22
		100,00	100,00.

$Ca\ O,\ 2\ C_8\ H_5\ O_5$ (*Mulder*).

Die Auflösung des neutralen Kalksalzes wird durch basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Glucinsaures Bleioxyd. Die basische Verbindung besteht nach *Peligot* aus:

			gefunden.
8 At.	Kohlenstoff	15,4	14,0
5 ,,	Wasserstoff	1,5	1,9
5 ,,	Sauerstoff	12,8	14,0
12 ,,	Bleioxyd	70,3	69,3
		100,0	100,0.

$2\ Pl\ O + C_8\ H_5\ O_5$.

Apoglucinsäure.

$C_{18}\,H_{10}\,O_{10} = C_{18}\,H_9\,O_8 + 2$ aq. bei 120^0 getrocknet.
100 Theile: C 54,74 H 5,46 O 32,80.
Gefunden: C 54,10 H 5,42 O 32,48.
Mulder: l. c.

§. 368. *Bildung und Darstellung.* Die Bildung der Apoglucinsäure aus der Glucinsäure ist bei der letztern angegeben. Sie wird erhalten, wenn der apoglucinsaure Kalk (s. Darstellung der Glucinsäure) in Wasser gelöst, und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat zur Trockne verdunstet.

§. 369. *Eigenschaften.* Die Apoglucinsäure erscheint als eine braune, nicht krystallisirbare Masse, welche an der Luft nicht feucht wird, und beim Verbrennen denselben Geruch, wie die Glucinsäure verbreitet. In Wasser ist sie leicht, in Weingeist schwierig löslich, und in Aether ganz unlöslich.

§. 370. *Zersetzungen.* 1) Salpetersäure zerstetzt die Apoglucinsäure unter Bildung von Kohlensäure.

2) Wird in eine Auflösung von apoglucinsaurem Kalk Chlor geleitet, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit ein ziegelrothes Pulver, wahrscheinlich Chlorhuminsäure, nieder; zugleich entsteht Ameisensäure.

2 At. Apoglucinsäure	$C_{36}\,H_{22}\,O_{20}$		1 At. Chlorhumins.	$C_{32}\,H_{12}\,O_{16}\,Chl$
2 „ Wasser	$H_2\,O_2$	=	2 „ Ameisensäure	$C_4\,H_2\,O_6$
11 „ Chlor	Chl_{11}		10 „ Salzsäure	$H_{10}\,Chl_{10}$
	$C_{36}\,H_{24}\,O_{22}\,Chl_{11}$			$C_{36}\,H_{24}\,O_{22}\,Chl_{11}$.

3) Von der Schwefelsäure wird die Apoglucinsäure mit Blutrother Farbe aufgenommen.

§. 371. *Apoglucinsaure Salze.* Kali, Natron, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser bilden mit der Apoglucinsäure dunkelrothe Auflösungen. Blei- und Silbersalze geben mit den neutralen Lösungen der apoglucinsauren Salze braune Gallert-artige Niederschläge, die sich im Aussüsswasser wieder auflösen. Das Kupfersalz ist braun.

Apoglucinsaurer Kalk ist braun, unkrystallisirbar, leicht zerreiblich und leicht in Wasser löslich. Wird die Lösung durch Thierkohle ganz entfärbt, so gibt das farblose Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag mehr.

Apoglucinsaures Bleioxyd besitzt eine dunkle Farbe. Die Kalk- und die Bleiverbindung bestehen aus:

			gefunden.				gefunden.
18 At.	C	49,90	49,78	18 At.	C	37,36	36,77
9 „	H	4,53	4,75	9 „	H	3,06	3,10
9 „	O	32,65	32,33	9 „	O	21,72	21,47
1 „	Ca O	12,92	13,05	1 „	Pl O	37,38	38,66
		100,00	100,00.			100,00	100,00.

Ca O, C_{17} H_9 O_8 + aq. und Pl O, C_{18} H_9 O_8.

Das *Silbersalz* ist dunkelbraun, metallisch glänzend und enthält 38,8 % Silberoxyd.

§. 372. *Melasinsäure.* In einer concentrirten Lösung von Kali oder Natron löst sich geschmolzener Traubenzucker unter starker Wärmeentwicklung mit dunkler Farbe auf, und die dunkle Färbung vermehrt sich bei fortgesetzter Erhitzung. Wird die braune wässerige Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt die Melasinsäure als schwarzer flockiger Absatz nieder, welcher mit Wasser ausgewaschen wird. Nach einer Analyse von *Peligot* und *Dumas* besteht die Melasinsäure aus C 62,0, C 62,9 und H 5,3—5,4 = C_{24} H_{12} O_{10}. Die Melasinsäure ist aber ohne Zweifel eine Huminsubstanz.

Ulminsubstanzen.

Mulder: l. c.

§. 373. Unter Ulminsubstanzen im Allgemeinen werden nach *Mulder* sowohl die Stoffe begriffen, welche durch Einwirkung von Säuren auf Zucker gebildet werden, als auch diejenigen, welche sich in der Natur in einigen Torfarten vorfinden. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Körper kommen im Allgemeinen mit einander überein; aber dennoch zeigen sie in ihren übrigen Verhältnissen so bedeutende Abweichungen, dass sie nicht als identische, sondern als isomere oder polymere Verbindungen zu betrachten sind.

§. 374. *Ulminsubstanzen aus Zucker.* Wird reiner Rohrzucker mit einer verdünnten Säure längere Zeit unter dem Siedpunkte behandelt, so bilden sich braune Flocken von Ulminsubstanz, welche nach dem Auswaschen mit Wasser folgende Zusammensetzung besitzen:

			gefunden.	
40 At.	Kohlenstoff	65,65	65,30	64,72
16 „	Wasserstoff	4,28	4,30	4,50
14 „	Sauerstoff	30,07	30,40	31,78
		100,00	100,00	100,00.

Werden die Ulminsubstanzen längere Zeit mit verdünnter Säure bei Zutritt der Luft gekocht, so gehen sie in Huminsubstanzen über:

$$\left.\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Ulminsubstanz} & C_{40}\,H_{16}\,O_{14} \\ + 2 \text{ „ Sauerstoff} & O_2 \\ \hline & C_{40}\,H_{16}\,O_{16} \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Huminsubstanz} & C_{40}\,H_{15}\,O_{15} \\ 1 \text{ „ Wasser} & H\ O \\ \hline & C_{40}\,H_{16}\,O_{16}. \end{array}\right.$$

Alkalien zersetzen die Ulminsubstanz in Ulminsäure, welche sich löst, und in Ulmin, welches zurückbleibt. Da das Ulmin dieselbe Zusammensetzung hat, wie die rohe, unzersetzte Substanz, die Ulminsäure aber $H_2\,O_2$ weniger enthält, so ergibt sich, dass bei der Bildung der Ulminsäure 2 At. Wasser abgeschieden werden müssen. Auch das Ulmin geht durch Behandlung mit starken Alkalien in Ulminsäure über.

§. 375. *Ulminsäure aus Zucker* $C_{40}\,H_{14}\,H_{12}$. Die aus dem Zucker erhaltene Ulminsubstanz wird mit Kali (nicht mit Ammoniak, weil diess hartnäckig vom Ulmin zurückbehalten wird), behandelt, und aus der vom Ulmin getrennten Lösung durch eine Säure die Ulminsäure gefällt. Bei 165⁰ getrocknet besteht dieselbe aus:

		gefunden.
40 At. Kohlenstoff	68,98	68,95
14 „ Wasserstoff	3,94	4,23
12 „ Sauerstoff	27,08	26,82
	100,00	100,00.

Eigenschaften. Nach dem Fällen bildet die Ulminsäure eine bräunliche Gallerte, welche sich in dem Momente auflöst, als das Waschwasser rein abläuft. Sie ist in reinem Wasser vollkommen löslich; enthält aber das Wasser etwas Schwefelsäure oder schwefelsaures Kali, so ist sie unlöslich (die Ameisensäure, welche gleichzeitig mit der Ulminsubstanz gebildet wird, bleibt sehr hartnäckig mit der Ulminsäure verbunden, und wird erst bei 165⁰ vollständig entfernt). Durch starkes Austrocknen verliert die Ulminsäure zum Theil ihre Löslichkeit in Wasser und Alkalien.

§. 376. *Zersetzungen.* Wird die Ulminsäure bei Luftzutritt längere Zeit gekocht, so geht sie in Huminsäure über:

$$\left.\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Ulminsäure} & C_{40}\,H_{14}\,O_{12} \\ + 2 \text{ „ Sauerstoff} & O_2 \\ \hline & C_{40}\,H_{14}\,O_{14} \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Huminsäure} & C_{40}\,H_{12}\,O_{12} \\ 2 \text{ „ Wasser} & H_2\,O_2 \\ \hline & C_{40}\,H_{14}\,O_{14}. \end{array}\right.$$

Ein Theil der Huminsäure geht jedoch in Humin über; es werden also von der Huminsäure noch 3 Atom Wasser aufgenommen, $C_{40}\,H_{12}\,O_{12} + 3\,H\,O = C_{40}\,H_{15}\,O_{15}$; daher rührt es, dass die Substanz, welche sich beim Kochen der Ulminsäure bildet, sich nicht vollständig in Alkalien löst, indem das gebildete Humin zurückbleibt.

Wird Ulminsäure mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, so geht nach einigen Stunden dieselbe Zersetzung vor sich.

Wird der schwarze Teig dann auf einmal mit viel Wasser vermischt, so scheiden sich die Huminmaterien schwarz aus.

2) Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Ulminsäure unter Bildung von Ameisensäure und von Kleesäure in $\frac{1}{5}$ quellsatzsaures Ammoniak (Nitrohuminsäure).

2 At. Ulminsäure	$C_{80}\,H_{28}\,O_{24}$		12 At. Ameisensäure	$C_{24}\,H_{12}\,O_{36}$
2 ,, Wasser	$H_2\,O_2$	=	4 ,, Kleesäure	$C_8\,O_{12}$
48 ,, Sauerstoff	O_{48}		1 ,, $\frac{1}{5}$ quellsalzsaures	
1 ,, Stickstoff	N		Ammoniak	$N\,C_{48}\,H_{18}\,O_{26}$
	$N\,C_{80}\,H_{30}\,O_{74}$			$N\,C_{80}\,H_{30}\,O_{74}$.

Die relativen Mengen der Ameisensäure und der Kleesäure hängen von der Temperatur und der Zeit ab, in welcher die Zersetzung vor sich geht.

Wird Chlorgas längere Zeit zu Ulminsäure geleitet, so bildet sich zuerst Huminsäure und dann Chlorhuminsäure.

1 At. Ulminsäure	$C_{40}\,H_{14}\,O_{12}$	=	1 At. Huminsäure	$C_{40}\,H_{12}\,O_{12}$
+ 2 ,, Chlor	Chl_2		2 ,, Salzsäure	$H_2\,Chl_2$
	$C_{40}\,H_{14}\,O_{12}\,Chl_2$			$C_{40}\,H_{14}\,O_{12}\,Chl_2$.

Nun ist: $C_{40}H_{12}O_{12} + 3\,HO = C_{40}H_{30}O_{15}$ und $\frac{C_{40}\,H_{30}\,O_{15}}{4/5} = C_{30}H_{12}O_{12}$.

	$C_{32}\,H_{12}\,O_{12}$			
+ 4 At. Wasser	$H_4\,O_4$	=	4 At. Salzsäure	$H_4\,Chl_4$
5 ,, Chlor	Chl_5		1 ,, Chlorhuminsäure	$C_{32}\,H_{12}\,O_{16}\,Chl$
	$C_{32}\,H_{16}\,O_{16}\,Chl_5$			$C_{32}\,H_{16}\,O_{16}\,Chl_5$.

4) Wird Ulminsäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure digerirt, so geht sie in Ulmin, und unter dem Einfluss von Alkalien, bei Zutritt der Luft, in Huminsäure über.

§. 377. *Ulminsaure Salze.* Die Ulminsäure bildet verschiedene Salze. Wird zu der Lösung des ulminsauren Ammoniaks eine Lösung eines Metallsalzes gesetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher in den meisten Fällen eine Doppelverbindung von ulminsaurem Ammoniak und ulminsaurem Metalloxyd ist. Die Salze verlieren das Wasser leichter, als die freie Säure.

Ulminsaures Ammoniak. Die wässerige Lösung der Ulminsäure in Ammoniak wird verdunstet. Das Salz verliert bei 190° Wasser und Ammoniak, und zersetzt sich über 190° unter Bildung von Essigsäure. Es besteht aus:

			gefunden.	
40 At.	Kohlenstoff	64,23	64,75	64,93
18 ,,	Wasserstoff	4,74	5,06	5,09
13 ,,	Sauerstoff	27,31	26,22	
1 ,,	Stickstoff	3,72	3,97	
		100,00	100,00.	

NH_3, $C_{40}H_{14}O_{12}$ + aq.

Ulminsaures Kali. Dieses Salz besteht aus gleichen Atomen Kali und Säure. Es enthält 12,31 % Kali, woraus sich das Atomgewicht der Säure zu 4187 berechnet. Eine Auflösung von neutralem huminsaurem Kali (erhalten durch Auflösen der Ulminsäure in reinem Kali und Sättigen mit Essigsäure) gibt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, neutralem essigsaurem Bleioxyd, und Chlorbaryum Niederschläge, welche, bei 140° getrocknet, folgende Zusammensetzung haben:

	Barytsalz.	Bleisalz.	Kupfersalz.	
Ulminsäure	86,41	68,98	89,90	
Basis	13,59	31,02	10,20	
Atomgewicht der Säure =	6086	5120	4335.	O = 100.

Es gibt demnach die Auflösung von neutralem ulminsaurem Kali, mit neutralen Salzen zersetzt, verschiedene Verbindungen. Nur das Kupfersalz ist neutral. Das Barytsalz enthält auf 3 At. Säure 2 At. und das Bleisalz 4 At. Basis.

Ulminsaures Bleioxyd-Ammoniak. Wird erhalten durch Fällen von ulminsaurem Ammoniak mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Es enthält 17,76 % Bleioxyd.

Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak. Ulminsaures Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Dunkelbraunes Salz, welches, mit Kali übergossen, Ammoniak entwickelt. Es besteht aus:

			gefunden.
80 At.	Kohlenstoff	57,48	57,09
32 ,,	Wasserstoff	3,75	3,61
25 ,,	Sauerstoff	23,49	23,19
1 ,,	Stickstoff	1,66	1,59
1 ,,	Silberoxyd	13,62	14,52
		100,00	100,00.

$NH_3 + AgO + HO + 2\,(C_{40}H_{14}O_{12}) = NH_3, HO, C_{40}H_{14}O_{12}) + (AgO, C_{40}H_{14}O_{12})$.

§. 378. *Ulmin* $C_{40}H_{16}O_{14}$. Das Ulmin bleibt zurück, wenn die Ulminsubstanzen mit Alkalien behandelt werden. Dasselbe wird mit Wasser ausgewaschen, und zur Entfernung des noch anhängenden Kalis mit Salzsäure und dann nochmals mit Wasser

ausgesüsst. Das Ulmin ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Das bei 140° getrocknete Ulmin besteht aus:

			gefunden.		
40 At.	Kohlenstoff	65,65	65,27	65,64	65,44
16 „	Wasserstoff	4,28	4,52	4,50	4,38
14 „	Sauerstoff	30,07	30,01	29,86	30,18
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei Zutritt der Luft geht das Ulmin in Humin über.

1 At. Ulmin	$C_{40}\ H_{16}\ O_{14}$	=	1 At. Humin	$C_{40}\ H_{15}\ O_{15}$
+ 2 „ Sauerstoff	O_2		1 „ Wasser	H O
	$C_{40}\ H_{16}\ O_{16}$			$C_{40}\ H_{16}\ O_{16}$.

Durch Behandlung mit Chlor zersetzt sich das Ulmin unter Bildung von Chlorhuminsäure, Kleesäure und Ameisensäure. Salpetersäure verhält sich ebenfalls zu Ulmin, wie zu Ulminssäure. Alkalien verwandeln das Ulmin unter Verlust von 2 At. Wasser nach längerer Zeit in Ulminsäure. Das eigentliche Ulmin aus der Ulme besteht wahrscheinlich aus $C_{40}\ H_{14}\ O_{12}$ noch verbunden mit Wasser.

§. 379. *Ulminsäure aus braunem friesischem Torf* $C_{40}\ H_{18}\ C_{16}$. Diese Ulminssure ist im Torf an Ammoniak gebunden. Sie wird erhalten, wenn der Torf zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist ausgezogen, und der Rückstand mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht wird. Aus der filtrirten Lösung wird die Ulminsäure durch eine Säure gefällt; der Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit *).

Die durch Fällen der alkalischen Lösung erhaltene Gallerte gibt nach dem Trocknen ein Rost-farbiges, zerreibliches Pulver, welches in der Eigenschaft ganz mit der Ulminsäure aus Zucker übereinkommt; nur enthält das Ammoniaksalz 2 Atome Wasser mehr, als die Zucker-ulminsaure Verbindung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

*) Im Anfange ist das Waschwasser gefärbt; in dem Verhältniss aber, als das Waschen fortgesetzt wird, geht das Wasser weniger gefärbt durch; ist endlich alle Säure entfernt, so färbt sich das Waschwasser von Neuem. Die Ursache dieser Erscheinung rührt von mehreren fremden Substanzen her, besonders von Quellsatzsäure, gemengt mit Quellsäure, welche in saurem Wasser löslich sind, während die Ulminsäure sich nur in reinem Wasser löst. Durch fortgesetztes Auswaschen kann daher Alles gelöst werden. Die unorganischen Bestandtheile, welche die Ulminsäure enthält, können ihm durch Wasser nicht entzogen werden.

				gefunden.		
40	At.	Kohlenstoff	62,62	64,85	52,19	
18	„	Wasserstoff	4,62	4,79	4,51	
16	„	Sauerstoff	32,76	33,36	33,30	
= 1	„	Torfulminsäure	100,00	100,00	100,00	$= C_{40} H_{14} O_{12} + 4\ HO$.
40	„	Kohlenstoff	61,35	61,43	61,20	
20	„	Wasserstoff	5,01	4,92	4,91	
15	„	Sauerstoff	30,90	30,61		
1	„	Stickstoff	3,55	3,04		
= 1	„	Ammoniaksalz	100,00	100,00.		

$NH_3 + 3\ HO + C_{40} H_{14} O_{12}$.

Die Ulminsäure des braunen friesischen Torfs enthält demnach 4 At. chemisch gebundenes Wasser mehr, als die Zuckerulminsäure. Im Ammoniaksalz ist 1 At. Wasser durch 1 At. Ammoniak ersetzt. Die Säure verliert im Luft-trockenen Zustande bei 140° 8,9 % Wasser, und bei 195° erleidet sie abermals einen Verlust von 4,3 % Essigsäure-haltigem Wasser.

§. 380. *Ulminsäure aus Holzfaser, durch Einwirkung von Kalihydrat.* Werden gleiche Theile Holz und kaustisches Kali in einem silbernen Gefässe erhitzt, so bildet sich nach *Peligot* (Erdm. Journal 18; 188) bei der ersten Einwirkung Ameisensäure und eine eigenthümliche Säure, welche durch stärkere Säuren als eine hell-chamois-gelbe Substanz gefällt werden kann. Dieselbe enthält 65,0—67 % Kohle und 6,5 % Wasserstoff; bei der spätern Einwirkung bildet sich Kleesäure und Ulminsäure. Die Erhitzung muss so lange fortgesetzt werden, bis ein Theil des gebildeten ulminsauren Kalis, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wieder zerstört ist. Die Masse wird sodann in Wasser gelöst, und durch eine Säure die Ulminsäure gefällt. Dieselbe besteht nach *Peligot* aus:

					gefunden.	
21	At.	Kohlenstoff	72,7	72,3	72,5	72,5
14	„	Wasserstoff	6,1	6,2	6,1	5,8
6	„	Sauerstoff	21,2	21,5	22,5	22,1
			100,0	100,0	100,0	100,0.

Analysen des Silber- und Kalisalzes sollen mit dieser Formel übereinstimmen. Es ist jedoch *Peligot* nicht gelungen, Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, indem diese Ulminsäure, ähnlich den Farbstoffen, an allen Körpern hafte, mit denen sie in Berührung komme. Wahrscheinlich jedoch ist die Ulminsäure von *Peligot* eine gemengte Substanz. *Peligot* bemerkt jedoch, dass die Ulmin- und Humin-artigen Materien des Torfs, der Braunkohle etc. nicht identisch sein mit seiner Ulminsäure.

§. 381. *Mudesige Säure. Johnson* fand im Pigotit, einer braunen Substanz, welche aus den Ueberresten der auf Moorgründen wachsenden

und abgestorbenen Pflanzen gebildet werden, eine Säure verbunden mit Thonerde. Derselbe findet sich an den Wänden gewisser Höhlen in den Granitmassen der östlichen und westlichen Klippen von Cornwall. Die Säure besteht aus:

$C_{12}\ H_5\ O_8 + 27\ H\ O$ an der Luft getrocknet.
$C_{12}\ H_5\ O_8 + 10\ H\ O$ bei 177^0 „
$C_{12}\ H_5\ O_8 + 8\ H\ O$ „ 196^0 „

Mit Salpetersäure behandelt, bildet sie die Mudesinsäure $= C_{12}\ H_5\ O_{10} + 2\ H\ O$. Chlor zersetzt die mudesige Säure und bildet Chlormudesinsäure $= C_{12}\ H_4\ O_{10}$ Chl. Der Name der Säure ist abgeleitet von *μυδησις*: Faulen durch Nässe (Erdm. und March. Journal 22; 182).

---

§. 382. Die Holzfaser und andere Substanzen verwandeln sich während der Verwesung in einen braunen Körper, welcher sich fortwährend dunkler färbt. Diese Farbänderung wird nach *Mulder* bedingt durch den Uebergang des Ulmins und der Ulminsäure in Humin und Huminsäure. Es scheint daher der Zucker bei seiner Zersetzung durch Säuren die gleichen Veränderungen zu erleiden. In der Dammerde findet sich eine braune Substanz, welche, der feuchten Luft ausgesetzt, nach und nach schwarz wird; die gleiche Veränderung erleiden die Blätter im Herbst. Durch den Luftzutritt wie H gegen O ausgewechselt. Der braune, in dicken Lagen, unter dem Boden vorkommende Torf behält seine Farbe; wird er aber mit Dammerde gemengt, der Luft ausgesetzt, so wird er bald schwarz. Der Schlamm, der sich auf dem Boden der Seen ansammelt, gibt unmittelbar schwarzen Torf, weil die im Wasser aufgelöste Luft das Ulmin in Humin, und die Ulminsäure in Huminsäure verwandelt. Der Boden wird umgeackert, damit die Luft mit den Bestandtheilen desselben in Berührung komme. Diese Thatsachen deuten alle auf eine Absorption von Sauerstoff, die nach den schon angegebenen Erfahrungen mit der Bildung der Ulminsubstanz aus Zucker und ihre Verwandlung in Humin übereinkommen (*Mulder*).

§. 383. Um die Erscheinungen, welche die natürlichen Huminsubstanzen bei ihrer Darstellung zeigen, richtig beurtheilen zu können, dient folgende von *Mulder* gegebene vergleichende Uebersicht über das Verhalten der Ammoniakverbindungen gegen kohlensaures Natron:

Wird *künstlich ulminsaures Ammoniak* in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung durch Schwefelsäure gefällt, so wird ein Niederschlag erhalten, welcher, bei 140^0 getrocknet, aus:

$$N\ C_{80}\ H_{32}\ O_{25} = 2\ (C_{40}\ H_{14}\ O_{12}) + N\ H_3 + aq.$$

besteht. Die durch Säure gefällte Lösung geht klar und farblos durchs Filter, und von dem Augenblicke an, wo alle Säure entfernt ist, löst sich der Niederschlag auf dem Filter auf. Die klare filtrirte Flüssigkeit enthält Ammoniak.

Die *natürlichen Materien* auf gleiche Weise behandelt, geben einen Niederschlag, welcher noch 1 At. Ammoniak enthält. Die von der

Säure abfiltrirte Flüssigkeit ist schon im ersten Momente des Filtrirens gefärbt; je mehr nämlich Ammoniak mit der Ulminsäure verbunden ist, desto leichter löst sich der Niederschlag auf, weil er in schwefelsaurem und salzsaurem Ammoniak löslich ist.

Der Unterschied besteht darin, dass das neutrale Zuckerulminsäure-Ammoniak durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen die Hälfte des Ammoniaks verliert; in den natürlichen Verbindungen aber bleibt bei gleicher Behandlung 1 At. Ammoniak mit 1 At. Säure verbunden.

Huminsubstanzen.

Mulder: l. c. und Erdm. u. March. Journal 32; 321.

§. 384. In Beziehung auf die Huminsubstanzen im Allgemeinen gilt das Gleiche, was bei den Ulminsubstanzen angegeben ist. Die natürlichen enthalten sämmtlich Ammoniak und Wasser in verschiedenem Verhältnisse; sie weichen von den künstlichen wesentlich ab; sie haben verschiedene Atomgewichte, sind daher polymerisch unter einander.

§. 385. *Huminsubstanzen aus Zucker* $C_{40}\,H_{15}\,O_{15}$. Dass unter dem Einflusse der Luft Ulmin und Ulminsäure in Humin und Huminsäure übergehen, ist bereits bemerkt worden. Die vollständige Umwandlung geht jedoch nur langsam von statten, und es ist schwierig, sie ganz zu bewerkstelligen. In dem Masse, als die Luft freien Zutritt hat, verlieren die Ulminstoffe Wasserstoff und nehmen dafür Sauerstoff auf. Aus $C_{40}\,H_{16}\,O_{14}$ wird $C_{40}\,H_{15}\,O_{15}$; diese Umänderung wird besonders durch stärkere Säuren begünstigt. Durch Kochen von 8 Theilen Zucker, 2 Theilen starker Salzsäure und 20 Theilen Wasser hat *Mulder* eine Substanz erhalten, welche bei 165° getrocknet, beinahe der Formel: $C_{40}\,H_{16}\,O_{14}$ = C 65,36 H 4,43 O 30,31 entsprach. Sie bestand grösstentheils aus Ulmin- und Huminsäure. Der Rückstand, nachdem die Huminsäure durch Ammoniak entzogen war, bestand aus $C_{40}\,H_{14}\,O_{12} + 1\frac{1}{2}$ aq.; es war jedoch wahrscheinlich kein reiner Körper. Die durch Kochen von 100 Theilen Zucker, 200 Theilen Wasser und 20 Theilen Schwefelsäure erhaltene Substanz enthielt Humin- und Ulminsäure. Durch Behandlung mit Kali blieb Humin zurück. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Salzsäure eine braun-schwarze Gallerte gefällt, welche aus:

			gefunden.		
40 At.	Kohlenstoff	64,14	63,25	63,80	64,01
17 ,,	Wasserstoff	4,45	4,61	4,38	4,40
15 ,,	Sauerstoff	31,41	32,12	31,82	31,59

bestand. Die gefällte Gallerte löste sich nur zum Theil in Ammoniak. Der Rückstand war in Kali löslich und bestand aus $C_{40} H_{16} O_{14}$ = C 65,65 H 4,28 O 30,07; diess ist die Zusammensetzung des Ulmins. Die ammoniakalische Lösung war ulminsaures Ammoniak.

§. 386. *Huminsäure aus Zucker* $C_{12} H_{12} O_{12}$. Die durch längeres Kochen von 8 Theilen Zucker, 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 20 Theilen Wasser erhaltene dunkelbraune Substanz wird mit Kali behandelt, und aus der alkalischen Lösung die Huminsäure durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit.

§. 387. *Eigenschaften.* Im feuchten Zustande stellt die Humussäure eine schwarzbraune schlüpfrige Masse dar, von schwach zusammenziehendem und säuerlichem Geschmack *). Im völlig getrockneten Zustande ist sie in kaltem und heissem Wasser unlöslich, schwarz, Gagat-ähnlich, nicht krystallisirbar, hycroscopisch, geruch- und geschmacklos.

§. 388. *Zersetzungen.* 1) Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert sie: Ameisensäure, Kleesäuré und 1/5 quellsatzsaures Ammoniak. Chlor verwandelt sie in Chlorhuminsäure (s. Ulminsäure: Zersetzung).

2) Wird die Huminsäure mit concentrirten Säuren bei Zutritt der Luft gekocht, so wird fortwährend Sauerstoff absorbirt; dabei bildet sich Ameisensäure und eine neue schwarze Substanz, welche durch Alkalien in einen in derselben löslichen und in einen unlöslichen Körper getrennt wird. Bei fortdauernder Einwirkung zersetzt sich auch diese schwarze Masse, indem Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser austreten, was bis zur gänzlichen Zersetzung fortdauert. Wird Huminsäure rasch mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, so entsteht eine eigenthümliche schwarze Substanz. Dieselbe wird auch erhalten, wenn die Huminsäure mit concentrirter Kalilauge behandelt wird. Es entsteht eine schön blutrothe Lösung, aus welcher Schwefelsäure die schwarze Substanz präcipitirt, welche bei 140° getrocknet aus:

---

*) Nach *Berzelius* sollen die sauren Eigenschaften nicht der Huminsäure eigenthümlich sein, sondern von der Säure herrühren, durch welche die Huminsäure aus der alkalischen Lösung gefällt wurde. Er fand nämlich, dass Huminsäure durch Auskochen des Birkentheers mit Wasser erhalten, Lakmus nicht röthete. Als sie aber in Kali gelöst, und durch eine Säure präcipitirt wurde, reagirte sie deutlich sauer.

			gefunden.		
34 At. Kohlenstoff	70,99	70,79	70,94	70,77
13 „ Wasserstoff	4,43	4,58	4,50	4,79
9 „ Sauerstoff	24,58	24,63	24,56	24,44

besteht. Wird derselbe Versuch mit concentrirter Salzsäure vorgenommen, so bildet sich dieselbe Substanz, ausser derselben aber noch Ameisensäure.

	1 At. Huminsäure	$C_{40}\ H_{15}\ O_{15}$		1 At. schwarze Substanz	$C_{34}\ H_{13}\ O_9$
+	1 „ Wasser	$H\ O$	=	3 „ Ameisensäure	$C_6\ H_3\ O_9$
	2 „ Sauerstoff	O			
		$C_{40}\ H_{16}\ O_{18}$			$C_{40}\ H_{16}\ O_{18}$.

Die schwarze Substanz wird durch kochende Salpetersäure nur sehr schwierig zersetzt, unter Bildung von $^1/_5$ quellsatzsaurem Ammoniak. Der Rückstand wird nicht roth, von Chlor nicht angegriffen, und verhält sich wie Kohle.

Bei längerer Einwirkung des Kalihydrats auf diese schwarze Substanz und durch Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse entwickelt sich Wasserstoffgas; zugleich entsteht kohlensaures Kali und eine fast ganz in Kali unlösliche, schwer verbrennbare Substanz, welche bei 140⁰ getrocknet, aus: $C_{34}\ H_{10}\ O_6$ $=$ C 78,18 H 3,76 O 18,06 besteht. Sie bildet sich also, indem aus der vorigen schwarzen Masse 3 At. Wasser ausgeschieden werden. Bei weiterer Einwirkung des schmelzenden Kalis bläht sich die Masse endlich, unter fortwährender Entwicklung von Wasserstoffgas, stark auf, und im Dunkeln lassen sich einige glühende Punkte erkennen. Beim Auflösen in Wasser bleibt ein schwarzes Pulver zurück, weches bei 150⁰ getrocknet, aus: $C_{34}\ H_7\ O_3$ $=$ C 87,63 H 2,93 O 10,04 besteht. Es wurden also abermals 3 At. Wasser ausgeschieden; wahrscheinlich kann nach und nach aller Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff ausgeschieden werden; zuletzt muss eine Verbindung $= C_{34}\ H_4$ zurückbleiben, die sich dann unter Entwicklung von Wasserstoffgas weiter zersetzt, bis aller Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Wassers und die prädisponirende Verwandtschaft des Kalis in Kohlensäure verwandelt ist; und in der That bleibt, wenn die Masse mit einem grossen Ueberschuss von Kali erhitzt wird, zuletzt bloss kohlensaures Kali zurück.

Von den durch Einwirkung des Kalis entstehenden Substanzen scheint nur die Verbindung $C_{34}\ H_{13}\ O_9$ von constanter Zusammensetzung zu sein, denn sie bildet sich unter verschiedenen Umständen: bei Einwirkung von Säuren unter Sauerstoffabsorption neben Bildung von Ameisensäure, und bei Einwirkung des Kalis neben Bildung von

Kohlensäure. Die übrigen Produkte sind aber wahrscheinlich nur Gemenge; die Zusammensetzung dieser Körper gibt jedoch Aufschluss über die Einwirkung des Kalihydrats auf die Humin-artigen Substanzen.

3) Wird Ammoniak-freie Huminsäure mit Wasser befeuchtet, 6 Monate lang in einer Flasche stehen gelassen, so entwickelt sich, wie *Mulder* gezeigt hat, wenn sie mit Kalilauge übergossen wird, eine beträchtliche Menge Ammoniak. Das Ammoniak wird gebildet, indem bei der Zersetzung der Huminsäure der Stickstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff derselben verbindet.

§. 389. *Huminsaure Salze.* Mit den Alkalien gibt die Huminsäure lösliche, mit den alkalischen Erden und den schweren Metalloxyden theils schwer lösliche, theils unlösliche Verbindungen.

Huminsaures Ammoniak. Die Huminsäure hat eine grosse Neigung sich mit Ammoniak zu verbinden, und absorbirt nach *Mulder* schon das Ammoniak in chemischen Laboratorien. Es besitzt eine schwarze Farbe und besteht nach *Mulder* aus gleichen Atomen Ammoniak und Huminsäure.

Huminsaures Silberoxyd. Wird erhalten durch Fällen von huminsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Bei 100° getrocknet enthält es noch 3 At. Wasser, aber kein Ammoniak, und ist das einzige Salz, welches aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt, frei von Ammoniak erhalten werden kann. Beide Salze bestehen aus:

		gefunden.				gefunden.
C_{40}	64,58	64,94		C_{40}	49,36	49,05
H_{16}	4,22	5,53		H_{15}	3,02	3,23
O_{13}	27,46			O_{15}	24,41	24,58
N	3,74			AgO	23,41	23,14
	100,00				100,00	100,00
NH_3, HO, $C_{40}H_{12}O_{12}$.				AgO, $C_{40}H_{12}O_{12}$ + 3 aq. bei 160°.		

Ueber das Verhalten der übrigen Metallsalze zu der Huminsäure: §. 398.

§. 390. *Humin.* 100 Theile Zucker, 200 Theile Wasser und 20 Schwefelsäure werden längere Zeit gekocht. Der gebildete Absatz wird mit Kali behandelt; der in Kali unlösliche Theil ist Humin, die einzige Substanz, in welcher sich Wasserstoff und Sauerstoff wie im Wasser verhält, und unlöslich in Alkalien ist. Sie besteht aus: $C_{40}H_{15}O_{15}$ = C 64,44 H 3,94 O 31,62. Alle Zersetzungen des Humins kommen mit der der Huminsäure überein. Starke Alkalien verwandeln es zuerst in Huminsäure.

§. 391. *Huminsäure aus dem schwarzen Torf des Harlemer See's.* Die Huminsäure findet sich in dem Torf in Verbindung mit Ammoniak. Um sie zu erhalten, wird der Torf mit Wasser und Weingeist extrahirt und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgekocht. Die Huminsäure hält das Ammoniak so innig gebunden, dass selbst beim Kochen mit kohlensaurem Natron das Ammoniak nicht entweicht. Die Auflösung in kohlensaurem Natron ist daher als ein Doppelsalz anzusehen, aus welchen Säure huminsaures Ammoniak ausscheiden. Wird dasselbe mit reinem Kali gekocht, so entweicht Ammoniak; dabei wird aber die Huminsäure grösstentheils zersetzt. Das huminsaure Ammoniak verliert bei 140° 16,5 % Wasser.

Salpetersäure zersetzt die Huminsäure unter Bildung von Quellsatzsäure. Wird Chlor in die Lösung des ammoniakalischen Salzes geleitet, so entsteht ein flockiger Niederschlag von zweifach Chlorhuminsäure.

4/5 At. Huminsäure $C_{32}\ H_{12}\ O_{12}$		=	1 At. Chlorhuminsäure	$C_{32}\ H_{14}\ O_{18}\ Chl_2$	
6 „ Wasser $H_6\ O_6$			4 „ Salzsäure	$H_4\ Chl_4$	
6 „ Chlor Chl_6					
$C_{32}\ H_{18}\ O_{18}\ Chl_6$				$C_{32}\ H_{18}\ O_{18}\ Chl_6$.	

§. 392. *Huminsäure eines alten Baumes.* Die schwarze pulverige Substanz aus einem alten Stamme von Salix alba wurde mit Wasser, Weingeist und dann mit kohlensaurem Natron ausgekocht. Das dunkelbraune Filtrat gab, nach der Fällung mit Schwefelsäure, eine Gallerte von huminsaurem Ammoniak, welches sich in Kali unter Entwicklung von Ammoniak löste. Schwefelsäure schlug aus der alkalischen Lösung huminsaures Ammoniak nieder, welches nur noch halb so viel Ammoniak als zuvor enthielt.

§. 393. *Huminsäure des Russes.* Schon *Braconnot* hat angegeben, dass im Russ Huminsäure enthalten sei. *Mulder* erhielt aus dem Russ eine Verbindung von Naphtalin mit huminsaurem Ammoniak. Holz- oder Torfruss wird mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand mit kohlensaurem Natron gekocht, und die stark gefärbte Lösung mit Schwefelsäure vermischt, wodurch ein gallertartiger Niederschlag entsteht. Der getrocknete Niederschlag wird mit kochendem Weingeist behandelt, welcher flüchtige Verbindungen und huminsaures Ammoniak auszieht. Was der Weingeist zurücklässt, ist die Naphtalinverbindung. Sie besteht nach *Mulder* aus $N_2\ C_{60}\ H_{24}\ O_{14}$ oder aus 1 At. Naphtalin, 1 At. Huminsäure, 2 At. Ammoniak und 2 At. Wasser. Ueber 210° erhitzt entweicht das Naphtalin; gleichzeitig

zersetzt sich aber auch die Huminsäure; bei 180° entweicht Ammoniak *).

§. 394. *Huminsäure aus der Dammerde.* Es ist schwierig aus der Dammerde reine Huminsäure zu erhalten, weil in derselben nicht nur quellsaure und quellsatzsaure Salze, sondern noch viele andere Stoffe vorhanden sind. Die Huminsäure ist in der Dammerde stets an Ammoniak gebunden. *Mulder* hat aus 6 verschiedenen Bodenarten die Huminsäure auf folgende Weise dargestellt: Die Erden wurden mit kochendem Wasser ausgezogen, bis dieses klar ablief, und der Rückstand mit kohlensaurem Natron gekocht; das braunschwarze Filtrat wurde hierauf mit Schwefel- oder Salzsäure gefällt und die Gallerte mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, welcher die Quell- und Quellsatzsäure auflöste. (Was zurückbleibt, ist jedoch keine reine Verbindung, wenn sie nicht mit vielem Wasser ausgewaschen wird, und es ist nicht immer möglich, aus der Dammerde Huminsäure ohne fremde Beimengung zu erhalten.)

1) *Huminsaures Ammoniak aus der Dammerde eines Baumgartens. Geinsäure.* Wird die Verbindung mit verdünntem Kali digirirt, so verliert sie nur einen Theil Ammoniak. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure gefällt, und der gewaschene Niederschlag wieder in Wasser gelöst, so wird ein Ammoniaksalz erhalten, welches bei 100° getrocknet und nach Abzug von 4,11 % Asche aus $N_2\ C_{40}\ H_{22}\ O_{16} = 2\ (N\ H_3,\ 2\ H\ O)\ C_{40}\ H_{12}\ O_{14}$ besteht. Die Säure $C_{40}\ H_{12}\ O_{14}$ nennt *Mulder*: *Geinsäure.*

*) Zusammensetzung der Huminsäure-Ammoniakverbindungen aus dem Harlemer Torf 1), aus dem Stamme von Salix alba 2) und aus Russ 3).

			gefunden.					gefunden.	
1)	C_{40}	60,28	60,13	59,91	2)	C_{40}	58,98	59,06	59,12
	H_{18}	4,68	4,74	4,96		H_{20}	4,82	4,96	4,98
	O_{16}	31,55	31,52			O_{17}	32,79	33,18	
	N	3,49	3,61			N	3,41	2,80	
		100,00	100,00				100,00	100,00.	

$N\ H_3,\ H\ O,\ C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + 5$ aq. $N\ H_3,\ H\ O,\ C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + 4$ aq. bei 140°.

3) Naphtalinverbindung.

C_{50}	65,04	64,40		1	At. Naphtalin		C_{10}	H_4	
H_{24}	5,10	5,31	=	1	,, Huminsäure		C_{40}	H_{12}	O_{12}
O_{14}	23,83	23,50		2	,, Ammoniak	N_2		H_6	
N_2	6,03	6,79		2	,, Wasser			H_2	O_2
	100,00	100,00.				N_2	C_{50}	H_{24}	O_{14}.

2) *Huminsaures Ammoniak aus der Dammerde eines Gartens.* Die mit Säure gefällte alkalische Lösung lieferte einen Niederschlag, welcher bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die vorhergehende Verbindung. Ein Theil der feuchten Gallerte wurde 12 Stunden lang bei 80° mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei die Masse den Geruch der Ameisensäure annahm. Der unlösliche Theil wurde mit Weingeist ausgekocht und bei 140° getrocknet. Nach Abzug von 1,3 % Asche bestand die Verbindung aus: $N\,C_{40}\,H_{38}\,O_{36}$.

Mulder untersuchte nun ferner noch 3) die Huminmaterie aus der Dammerde einer Wiese, 4) die aus einem Garten, in welchem Eichen wuchsen, 5) aus einem mit Johannesbeersträuchen bepflanzten, und 6) aus einem mit Bohnen cultivirten Boden. Folgende Formeln sind den verschiedenen Verbindungen entsprechend.

1) $N\,H_3,\ H\,O,\ C_{40}\,H_{12}\,O_{14} + 3$ aq.
2) $N\,H_3,\ H\,O,\ C_{40}\,H_{12}\,O_{14} + 3$ aq.
3) $N\,H_3,\ H\,O,\ C_{40}\,H_{12}\,O_{12} + 4$ aq.
4) $N\,H_3,\ H\,O,\ C_{40}\,H_{12}\,O_{12} + 4$ aq.
5) $N\,H_3,\ H\,O,\ C_{40}\,H_{12}\,O_{12} + 5$ aq.
6) Fehlt die Formel *).

§. 395. *Einfach Chlorhuminsäure* $C_{32}\,H_{12}\,O_{16}$ Chl. Zu Ulmin, Ulminsäure, Humin oder Huminsäure, welche in Wasser vertheilt sind, wird Chlorgas geleitet; nach längerer Zeit geht die schwarze

*) Die Elementaranalysen gaben:

1)		gefunden.	gefunden.
C	58,00	57,37	57,36
H	4,48	4,43	4,35
O	34,15	34,95	
N	3,37	3,25	
	100,00	100,00	

2)		gefunden.
C	60,28	60,04
H	4,68	4,66
O	31,55	31,99
N	3,49	3,31
	100,00	100,00

3)		gefunden.
C	57,16	56,65
H	5,38	5,25
O	31,35	
N	6,11	
	100,00	

4)		gefunden.
C	58,98	59,09
H	4,82	4,82
O	33,79	32,16
N	3,41	3,63
	100,00	100,00

5)		gefunden.
C	57,72	57,87
H	4,97	4,98
O	33,97	33,53
N	3,34	3,52
	100,00	100,00

6)	gefunden.
C	53,18
H	5,00
O	37,47
N	2,35
	100,00

oder braune Farbe der genannten Substanzen in blass- oder ziegelroth über, und in demselben Verhältniss, als diess erfolgt, bildet sich die Chlorhuminsäure. Bei Anwendung der künstlichen Substanzen ist die Farbe der Chlorhuminsäure im Luft-trockenen Zustande orangegelb. Die huminsauren Ammoniaksalze liefern einen ziegelrothen Niederschlag, der auf dem Filter Gallert-artig blassroth ist und nach dem Trocknen schwarz wird. Durch längeres Einleiten von Chlor wird die Verbindung immer heller, sie nimmt aber nach dem Waschen und Trocknen, wahrscheinlich unter Verlust von Chlor, wieder die frühere Farbe an. Am schnellsten wird die Verbindung erhalten, wenn in eine Auflösung von neutralem huminsaurem Kali Chlor geleitet wird. Die mit Wasser gemengte und Gallert-artige Huminsäure, so wie Humin widerstehen der Einwirkung des Chlors sehr lange, und die Zersetzung beginnt erst nach 20—40 Stunden.

§. 396. *Eigenschaften.* Im Gallert-artigen Zustand ist die Chlorhuminsäure geruchlos, wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich; aus der weingeistigen Lösung wird sie aber durch Wasser nicht gefällt. Salpetersäure verwandelt sie in Quellsatzsäure.

§. 397. *Chlorhuminsaure Salze.* Die Chlorhuminsäure sättigt 1 Atom Basis. In verdünnten reinen Alkalien, namentlich in Ammoniak und Kali, ist sie leicht mit brauner Farbe löslich; in Barytwasser ist sie unlöslich. Das *Barytsalz* wird jedoch rein erhalten, durch Fällung des neutralen Kalisalzes durch Chlorbaryum. Es besitzt eine braune Farbe und ist schwer löslich.

Anderthalb Chlorhuminsäure wird erhalten, wenn in das geinsaure Ammoniak (erhalten aus der Dammerde eines Baumgartens) und *zweifach Chlorhuminsäure*, wenn in die ammoniakalische Materie des schwarzen Torfs (§. 391) Chlor geleitet wird. Es entsteht ein dunkler, flockiger Niederschlag *).

---

*) Analytische Resultate der Chlorhuminsäuren:

1) Einfach Chlorhuminsäure.

		gefunden.
C_{32}	52,75	53,41
H_{12}	3,23	3,49
O_{16}	34,48	32,36
Chl	9,54	10,74
	100,00	100,00

C_{22} H_{12} O_{16} Chl bei 155°.

		gefunden. 2.	3.	4.
C_{34}	51,49	50,53	50,80	51,41
H_{13}	3,41	3,34	3,30	3,35
O_{17}	35,78	36,26	35,96	
Chl	9,32	9,87	9,94	
	100,00	100,00	100,00.	

C_{34} H_{12} O_{16} Chl + aq. bei 120° getrocknet.

Zusammenstellung der Humin- und Ulminverbindungen:

Wird die Huminsäure in der Dammerde 1 und 2 mit Geinsäure bezeichnet, so ergeben sich folgende Relationen:

Huminsäure	$C_{40}\ H_{12}\ O_{12}$
Geinsäure	$C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + O_2$.
Ulminsäure	$C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + H_2$.

(In der Dammerde befinden sich noch 3 Substanzen, welche mit der Huminsäure isomer sind.)

1) Substanz aus braunem Torf	$C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + 4\ HO + H_2$.
2) Durch Verbindung von 1) mit Ammoniak entsteht	„ „ „ $+ NH_3 + 3\ HO + H_2$.
3) Substanz aus schwarzem Torf	„ „ „ + „ $+ 4\ HO$.
4) Substanz aus alter Weide	„ „ „ + „ $+ 5\ HO$.
5) „ „ Russ	„ „ „ $+ 2\ NH_3 + HO + C_{10}\ H_8$.
6) Geinsaures Ammoniak 1 und 2 aus der Dammerde	$C_{40}\ H_{12}\ O_{14} + 2\ NH_3 + 2\ HO$.
7) Huminsäure aus der Dammerde 3	$C_{40}\ H_{12}\ O_{12} + NH_3 + 5\ HO$.
8) Substanz 7 bei 195⁰ getrocknet	„ „ „ + „ $+ 4\ HO$.
9) Huminsäure aus der Dammerde 4	„ „ „ + „ $+ 5\ HO$.
10) Huminsäure aus der Dammerde	„ „ „ + „ $+ 6\ HO$.

Wird nun an die Stelle von 1 At. Ammoniak 1 At. Wasser gesetzt, so ergibt sich folgende Reihe:

Einfach chlorhuminsaurer Baryt.

		gefunden.
C_{32}	42,85	43,09
H_{13}	2,84	3,04
O_{17}	29,78	29,98
Chl	7,76	8,64
Ba O	16.77	15,25
	100,00	100,00.

Ba O, $C_{32}\ H_{12}\ O_{16}$ Chl + aq.

2) Anderthalb Chlorhuminsäure.

		gefunden.
C_{64}	48,64	48,84
H_{27}	3,35	3,59
O_{35}	34,81	34,62
Chl_3	13,21	12,95
	100,00	100,00.

2 $(C_{32}\ H_{12}\ O_{16}) + Chl_3 + 3$ aq.

3) Zweifach Chlorhuminsäure.

		gefunden.
C_{32}	46,09	46,00
H_{12}	3,30	3,40
O_{16}	33,92	34,48
Chl_2	16,69	16,12
	100,00	100,00.

Die einfach Chlorhuminsäure zur Analyse 1) war aus huminsaurem Ammoniak, die zu 2) aus huminsaurem Kali, zu 3) aus roher Huminsubstanz zu 4) aus Humin dargestellt.

Verbindung	2	$C_{40} H_{12} O_{12} + 4 HO + H_2$.
„	3	„ „ „ $+ 5 HO$.
„	4	„ „ „ $+ 6 HO$.
„	5	„ „ „ $+ 5 HO + C_{10} H_4$.
„	6	$C_{40} H_{12} O_{14} + 4 HO$.
„	7	$C_{40} H_{12} O_{12} + 6 HO$.
„	8	„ „ „ $+ 5 HO$.
„	9	„ „ „ $+ 6 HO$.
„	10	„ „ „ $+ 7 HO$.

Formeln für die wasserfreien Verbindungen (?).

Verbindung	10	$C_{40} H_{12} O_{12} + H_5 O_5$.
„	4 u. 9	„ „ „ $+ H_4 O_4$.
„	3	„ „ „ $+ H_3 O_3$.
„	1	„ „ „ $+ H_2 O_2$.
„	7	„ „ „ $+ H_2 O_2$.
„	6	„ „ „ $+ H_2 O_2$.
Huminsäure		„ „ „ $+ O_2$.
Ulminsäure		„ „ „ $+ H_2$.

Zersetzungsprodukte durch Chlor sind:

Einfach Chlorhuminsäure, gebildet aus künstlichen Ulmin- und Huminsubstanzen	$C_{22} H_{12} O_{16} + Chl + HO$.
Anderthalb Chlorhuminsäure, gebildet aus $C_{40} H_{12} O_{14}$	$C_{32} H_{12} O_{16} + Chl 1\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2} HO$.
Zweifach Chlorhuminsäure, gebildet aus schwarzer Torfmaterie . .	$C_{32} H_{12} O_{16} + Chl_2 + 2 HO$.

Verbindungen:

Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak $2 (C_{40} H_{14} O_{12}) + NH_3 + HO + AgO$.
Huminsaures Silberoxyd-Ammoniak $2 (C_{40} H_{12} O_{12}) + NH_3 + HO + AgO$.

Durch Aetzkali lässt sich die natürliche Huminsäure nicht in die künstliche umwandeln; es wird nur die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden, aber nicht das Wasser, welches die natürliche mehr enthält, als die künstliche.

§. 398. *Unterscheidung der Ulmin- und Huminsubstanzen.*

Die Ulminsubstanzen sind braun, die Huminmaterien schwärzlich, besonders im gepulverten Zustande, im Wasser sehen sie oft gleich aus. Besonders deutlich tritt der Unterschied der Farbe in den alkalischen Lösungen und in den frisch gefällten Metallsalzen hervor.

Verdünnte Säuren haben auf Humin und Huminsäure keine Wirkung; Ulmin und Ulminsäure werden von denselben unter Sauerstoffabsorption in Humin und Huminsäure verwandelt. Wird Ulminsäure mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, so geht sie nach 9 Stunden in Huminsäure über; wird die Huminsäure mit Schwefelsäure gemengt, so geht sie in die schwarze Substanz $C_{34} H_{13} O_9$ über.

In der folgenden Vergleichung ist:

G = geinsaures Ammoniak der Dammerde (C_{40} H_{12} O_{14}).
H = huminsaures Ammoniak des schwarzen Torfs.
U = ulminsaures Ammoniak des braunen Torfs.

1) Farbe von U im gallertartigen Zustande röthlich.
„ „ H „ „ „ dunkelschwarz.
„ „ G „ „ „ steht in der Mitte von U und H.

Alle 3 sind in Wasser löslich, schwer löslich in Weingeist und unlöslich in Aether und verdünnter Schwefelsäure.

2) Concentrirte Schwefelsäure schwärzt U u. G, verändert aber die Farbe von H nicht. Im ersten Momente lösen sich die Substanzen mit mehr oder weniger bräunlicher Farbe auf; wird Wasser hinzugefügt, so geben U und H einen kaum merklichen Niederschlag; die schwarze Materie zieht sich zusammen und schwimmt auf der Oberfläche; G dagegen gibt einen reichlichen flockigen Niederschlag, der ebenfalls leichter ist, als die saure Lösung; der Niederschlag von G ist braun und in Wasser löslich.

3) Starke Salpetersäure zersetzt G, U und H. Die Verbindungen U und H geben in der Wärme ein schön hellrothes Pulver, welches sich bei fortgesetzter Einwirkung in der Säure unter Entwicklung von salpetriger Säure auflöst. G gibt anfangs eine blassrothe Substanz, die sich beim Erwärmen mit brauner Farbe löst. Dieser Unterschied ist so bezeichnend, dass nach *Mulder* hierdurch die Geinsäure von der Ulmin- und Huminsäure genau unterschieden werden kann. Salpetersäure, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist, löst G leicht, H schwierig und U noch schwieriger, unter Gasentwicklung auf. Mit dem 2fachen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure bringt bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Tagen, unter fortwährender Entwicklung von Gas, dieselben Substanzen hervor. Ein Theil der Materie löst sich aber stets in der Flüssigkeit auf.

4) Beim Digeriren mit starker Salzsäure wird U nicht in H umgewandelt, aber H wird in Wasser unlöslich. G verliert dabei Sauerstoff, indem sich eine braunschwarze, lösliche Substanz bildet. Schwefelsäure verwandelt U in H.

5) Weingeist, welcher mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure vermischt ist, löst G, U und H auf.

6) Die wässerige Lösung von G wird durch eine Auflösung von Kleesäure nicht verändert, während H und U damit braune, flockige Niederschläge geben, die sich nur schwierig in mehr Wasser auflösen. Phosphorsäure bringt in den Auflösungen aller 3 Stoffe einen Niederschlag hervor. Essigsäure und Gallussäure bewirken in den Lösungen G und H keinen Niederschlag, aber in der Lösung von U. Reine Gerbsäure trübt die Auflösungen etwas; der Niederschlag löst sich aber in Wasser wieder auf. Bernsteinsäure bildet braune, flockige Niederschläge, die in der Siedhitze wieder löslich sind.

7) Kali-, Natron- und Ammoniaksalze lösen G, H und U leichter auf, als reines Wasser.

8) Salpetersaurer Strontian bringt in der Auflösung von H einen reichlichen, von G einen geringen Niederschlag hervor; die Lösung von U wird braun getrübt, und die Trübung verschwindet bei Zusatz von Wasser. Chlorcalcium und Chlorbaryum verhalten sich ebenso, woraus hervorgeht, dass sich die huminsauren Kalk-, Baryt- und Strontiansalze des Torfs und der Dammerde in Wasser wenig lösen, während die ulminsauren Salze derselben Basen sich leichter lösen.

9) Folgende Salze geben mit G, H und U Niederschläge: schwefelsaures Zinkoxyd, Manganoxydul, Magnesia, Eisen- und Uranoxyd; essigsaures Kupfer- und Bleioxyd; Chlorplatin und Chlorgold; salpetersaures Nickel-, Kobalt-, Silberoxyd und Quecksilberoxydul. Die Uran- und Bleiniederschläge sind am unlöslichsten; die von Mangan- und Eisenoxyd am löslichsten. Aber alle lösen sich mehr oder weniger in reinem Wasser.

Die natürlichen huminsauren Ammoniaksalze sind in mehreren Salzlösungen unlöslich, wodurch sie sich wesentlich von dem künstlichen ulmin- und huminsauren Ammoniak unterscheiden. Die Materie G ist jedoch weniger löslich, als die H. Dieses Verhalten rührt nicht von beigemengten fremden Substanzen her, sondern ohne Zweifel von der verschiedenen Natur der Materie selbst. *Mulder* glaubt desshalb, dass die künstliche Huminsäure für die Pflanzen nicht so nährend wirke, als die natürlichen Produkte, welche in den in der Erde vorkommenden Salzen, in dem essigsauren und schwefelsauren Kali ebenso leicht löslich sind, wie in kohlensaurem Kali. Die künstliche Huminsäure betrachtet *Mulder* für polymer mit der natürlichen.

Quellsäure und Quellsatzsäure.

Acidum crenicum und *Acidum apocrenicum* von κρηνη Quelle.

Berzelius: Pogg. Annal. 238 u. 257.
Hermann: Erdmann u. March. Journal 12; 285.
Mulder: ibid. 32; 326.

§. 399. *Vorkommen und Bildung.* Beide Säuren wurden von *Berzelius* in der Porlaquelle in Schweden entdeckt; sie finden sich auch in andern Mineralquellen, und scheinen ein allgemeines Produkt der Verwesung zu sein; *Mulder* fand sie in der Ackererde; sie kommen ferner im vermoderten Holze, im Brauneisenstein, im Ocker vor. Die Quellsatzsäure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Ulmin- und Huminsubstanzen, und scheint auch nach *Berzelius* durch Einwirkung der Salpetersäure auf Roheisen, Kohle etc. gebildet zu werden. *Mulder* zeigte, dass die reinen Säuren Stickstoff-frei sind.

§. 400. *Trennung der Quellsäure von der Quellsatzsäure.* Diese Säuren werden am leichtesten aus den Eisenockern und den Sumpferzen, nach *Berzelius* Vorschrift folgendermassen getrennt: Der fein zerriebene Ocker wird so lange mit Aetzlauge gekocht, bis der Absatz eine flockige Beschaffenheit angenommen hat, was oft erst nach Verlauf einer Stunde eintritt. Die klare alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure vermischt, und hierauf mit essigsaurem Kupferoxyd so lange übersättigt, als noch ein brauner Niederschlag von *quellsatzsaurem Kupferoxyd* gebildet wird (zieht sich der Niederschlag ins Grüne, so muss noch mehr Essigsäure hinzugefügt werden). Aus der von dem quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird nach vorhergegangener Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak durch eine neue Quantität essigsauren Kupferoxyds das *quellsaure Kupferoxyd* als weissgrüner Niederschlag gefällt. Es wird hierauf ein Ueberschuss vom Fällungsmittel hinzugefügt, und das Gemisch einige Stunden lang auf 60—70° erwärmt, wodurch noch mehr quellsaures Kupferoxyd gefällt wird.

§. 401. *Quellsäure* $C_{24}\,H_{15}\,O_{19} = C_{24}\,H_{12}\,O_{16} + 3\,HO$. Das quellsaure Kupferoxyd wird, nach dem Auswaschen, in Wasser innig vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte dunkelgelbe Lösung der Quellsäure wird im Luft-leeren Raume zur Trockne verdunstet. Die eingedampfte Masse wird mit Weingeist behandelt, und aus der weingeistigen filtrirten Lösung die Quellsäure gewonnen. Sie wird abermals in Wasser gelöst, und so lange mit kleinen Antheilen essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis der anfangs weisse Niederschlag nach einiger Zeit braungelb wird. Ist diess nicht mehr der Fall, so wird filtrirt und die Quellsäure durch Bleiessig niedergeschlagen. Der in Wasser vertheilte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung im Luft-leeren Raume zur Trockne verdunstet (*Berzelius*). Die so erhaltene Quellsäure enthält nach *Mulder* noch 1 At. Ammoniak, welches zur Hälfte und noch mehr entfernt werden kann, wenn das Kupfersalz nochmals in einem Ueberschuss von Essigsäure aufgelöst, und die Lösung mit Weingeist vermischt wird, wodurch eine Verbindung mit Kupferoxyd mit weniger Ammoniak (½ Atom und noch weniger) gefällt wird. Die reine Quellsäure besteht aus:

			gefunden.
24 At.	Kohlenstoff	46,78	46,87
15 „	Wasserstoff	4,77	4,97
19 „	Sauerstoff	48,45	48,16
		100,00	100,00.

$C_{24} H_{12} O_{16} + 3$ aq. Die analysirte Säure enthielt noch ein wenig Ammoniak.

§. 402. *Eigenschaften.* Die Eigenschaften der reinen Quellsäure sind nicht bekannt; alle Untersuchungen beziehen sich auf die Verbindung der Quellsäure mit Ammoniak. Die nach *Berzelius* Vorschrift dargestellte Säure besitzt folgende Eigenschaften: Sie erscheint als eine harte, durchsichtige, schwachgelbe, nicht krystallinische geruchlose Masse von anfangs saurem und hintenher zusammenziehendem Geschmack; in der wässerigen Lösung verschwindet der saure, und bei grosser Verdünnung auch der zusammenziehende Geschmack. In Wasser und Wasser-freiem Weingeist ist sie in allen Verhältnissen löslich.

§. 403. *Zersetzungen.* 1) Die wässerige Lösung der Quellsäure verwandelt sich unter Sauerstoffabsorption in Quellsatzsäure.

$$\left.\begin{array}{lll} 2\text{ At. Quellsäure} & C_{48}\,H_{24}\,O_{32} \\ +\,4\ \text{„ Sauerstoff} & O_{4} \\ \hline & C_{48}\,H_{24}\,O_{36} \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{ll} 1\text{ At. Quellsatzsäure} & C_{48}\,H_{12}\,O_{24} \\ 12\ \text{„ Wasser} & H_{12}\,O_{12} \\ \hline & C_{48}\,H_{24}\,O_{36}. \end{array}\right.$$

2) Wird die Quellsäure in einem Destillationsgefässe erhitzt, so erweicht sie, quillt auf und gibt ein saures Destillat und ein dickes, gelbbraunes Oel. Die gewöhnliche Quellsäure entwickelt zugleich noch Ammoniak. In der Retorte bleibt eine aufgequollene Kohle zurück, welche ohne Rückstand, jedoch schwierig verbrennt.

3) In der Kälte löst sich die Quellsäure ohne sichtbare Einwirkung in der Salpetersäure auf. In der Wärme entwickelt sich Stickoxydgas. Nach dem Verdunsten der salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade bleibt eine gelbliche, undurchsichtige Masse, welche einen zuerst säuerlichen, und nachher bittern Geschmack besitzt. Wird die Auflösung mit Kali gesättigt, so verliert sie nicht sogleich ihren bittern Geschmack; wird die Lösung aber verdunstet, so verschwindet der Geschmack vollständig. Der Rückstand gleich dann dem quellsauren Kali.

§. 404. *Verbindungen der Quellsäure.* Nach den Untersuchungen von *Mulder* sind die von *Berzelius* dargestellten Salze sämmtlich ammoniakalisch. *Mulder* betrachtet die Quellsäure als eine vierbasische Säure. Die *Berzelius*'sche Quellsäure, welche

1 At. Ammoniak enthält, kann daher noch 3 At. Basis sättigen, welche sich wechselseitig vertreten können. Solche Verbindungen finden sich abwechselnd nach *Mulder* in der Ackererde, und die Basen sind, ausser Ammoniak: Kalk, Bittererde etc., wodurch folgende Reihe entsteht:

$$C_{24}\,H_{12}\,O_{16} + 4\,(N\,H_3,\,H\,O).$$
$$\text{„ „ „} + 3\,(N\,H_3,\,H\,O) + Ba\,O.$$
$$\text{„ „ „} + 2\,(N\,H_3,\,H\,O) + 2\,Ba\,O.$$
$$\text{„ „ „} + N\,H_3,\,H\,O + 3\,Ba\,O.$$

Es versteht sich von selbst, dass die Quellsäure von *Berzelius* als eine mit 1 At. Ammoniak gepaarte Säure betrachtet werden kann. In den folgenden quellsauren Salzen ist daher noch 1 At. Ammoniak vorhanden.

Quellsaurer Ammoniak-Kali und Ammoniak-Natron. Nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung im leeren Raume bleiben nach *Berzelius* gelbe wässerige Massen zurück, welche neutral sind, keinen Geschmack besitzen, sich in Wasser-freiem Weingeist nicht lösen, und beim Erhitzen sich unter Verbreitung eines Geruchs nach Tabackrauch zersetzen.

Quellsaures Ammoniak. Wird eine Lösung von Quellsäure mit Ammoniak gesättigt, so bleibt nach dem Verdunsten an der Luft eine saure Extract-artige Masse zurück, welche mit Kali behandelt, reichlich Ammoniak entwickelt. *Mulder* untersuchte einige quellsaure Verbindungen, welche sich in der Ackererde vorfinden; sie enthielten 1 und $^1/_2$ Ammoniak, nämlich:

$$C_{24}\,H_{12}\,O_{16} + N\,H_3,\,H\,O + aq.$$
$$2\,(C_{24}\,H_{12}\,O_{16}) + N\,H_3,\,H\,O + 2\,aq.$$

Quellsaures Ammoniak-Baryt bildet eine blassgelbe, in Wasser schwer lösliche Masse. Wird die wässerige Lösung verdunstet, so bleibt ein harter, Firniss-artiger Körper zurück. *Quellsaure Ammoniak-Kalkerde* ist in Wasser leichter löslich, als das Barytsalz. Es wird erhalten, wenn eine Lösung von quellsaurem Kali mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt wird. Nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt ein Firniss-artiger, in Wasser vollständig löslicher Körper zurück. Das *saure Kalksalz* wird erhalten, wenn die Lösung des neutralen Salzes mit einem Ueberschuss von Quellsäure verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen wird; es bleibt dann als ein Extract-ähnliches, gelbes, in Wasser leicht lösliches Salz zurück. Auch eine basische Kalkverbindung ist bekannt. Mit der *Bittererde* bildet die Quellsäure ein neutrales und ein saures Salz, welche in Wasser leicht löslich sind.

Quellsaures Ammoniak-Eisenoxydul. Diese Verbindung findet sich in mehreren Eisen-haltigen Mineralquellen. Es wird nach *Berzelius* am leichtesten erhalten, wenn Ocker in Wasser vertheilt, und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet wird; es ist jedoch gemengt mit quellsatzsaurem Eisenoxydul. Nach dem Verdunsten bleibt eine Firniss-artige Masse zurück. Das *quellsaure Eisenoxyd* ist nach dem Auswaschen und Trocknen erdig und schmutzig weiss; im feuchten Zustande ist es rothbraun und in Wasser unlöslich.

Quellsaures Ammoniak-Bleioxyd. Zu einer wässerigen Lösung von Quellsäure wird eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen und im Luft-leeren Raume getrocknet. Es stellt ein lichtgraues, gelbliches Pulver dar, welches im feuchten Zustand in geringer Menge in Wasser löslich ist.

Quellsaures Ammoniak-Kupferoxyd. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird mit Quellsäure gefällt, und der Niederschlag, welcher im ersten Momente des Fällens schmutzig weiss ist, nach dem Auswaschen getrocknet. Gelb-grünes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Enthält das Wasser aber Essigsäure oder überschüssige Quellsäure, so erfolgt die Lösung leicht. Wird die quellsaure Lösung des neutralen Salzes verdunstet, und der Rückstaud mit Weingeist behandelt, so bleibt ein in Wasser lösliches *saures Salz* zurück, welches einen unangenehmen Metallgeschmack besitzt. Wird die Lösung dieses sauren Salzes genau mit einem Alkali gesättigt, so bildet sich ein lösliches Doppelsalz. Die Quellsäure gibt mit dem Kupferoxyd auch eine basische Verbindung.

Quellsaures Ammoniak-Quecksilberoxydul. Quellsäure fällt salpetersaures Quecksilberoxydul. Das *Quecksilberoxydsalz* scheint in Wasser löslich zu sein.

Quellsaures Amoniak-Silberoxyd. Quellsäure wird zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getröpfelt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weissgrauer Niederschlag, welcher nach einigen Stunden dunkel purpurfarbig wird, ohne sich zu schwärzen. Dieses Salz ist in Salpetersäure und in Ammoniak vollständig löslich. Wird zu einer Lösung von quellsaurem Kali eine zur Zersetzung nicht hinreichende Quantität salpetersaures Silberoxyd gesetzt, so entsteht, wahrscheinlich indem sich ein Doppelsalz bildet, kein Niederschlag.

§. 405. *Quellsatzsäure* $C_{48} H_{12} O_{24}$. Das quellsatzsaure Kupferoxyd (§. 400) wird in Wasser fein vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit

hinterlässt nach dem Verdunsten eine dunkelbraune, wässerige Masse, welche durch Auflösen im Wasser-freien Weingeist gereinigt wird. Die Quellsatzsäure wird auch erhalten, wenn die Ulmin- und Huminsubstanzen (§. 376) mit verdünnter Salpetersäure behandelt werden; sie färben sich rothbraun, und bei weiterer Einwirkung lösen sie sich, unter bedeutender Gasentwicklung und unter Bildung von Ameisensäure, salpetersauren Ammoniak und Kleesäure, auf (*Mulder*). Sie bildet sich ferner aus der Quellsäure (§. 403), durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phloridzin (Nitrophloretinsäure, *Stass*) und auf organische Kohle. Die nach der einen oder der andern Methode erhaltene Säure enthält noch Ammoniak, und die quellsatzsauren Verbindungen von *Berzelius* sind daher sämmtlich Ammoniak-haltig. Nach *Mulder* besteht die wasserfreie Quellsatzsäure aus der Bleiverbindung, berechnet aus:

			gefunden.		
48 At.	Kohlenstoff	59,00	59,06		
12 ,,	Wasserstoff	2,41	2,87	Atomgewicht:	H = 1 . 492.
24 ,,	Sauerstoff	38,59	38,07	,,	O = 100 . 6150.
		100,00	100,00.		

Das durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ulmin- und Huminsubstanzen erhaltene $\frac{1}{5}$ quellsatzsaure Ammoniak nannte *Mulder* früher Nitrohuminsäure. Um die reine Quellsatzsäure zu erhalten, wird die Ammoniak-haltige mit Kalilauge gekocht, und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und mit Schwefelsäure übersättigt. Die Flüssigkeit, welche quellsatzsaures und schwefelsaures Kali enthält, wird mit Weingeist vermischt, und zu der vom schwefelsauren Kali getrennten weingeistigen Lösung essigsaures Kupferoxyd gesetzt. Das erhaltene quellsatzsaure Kupferoxyd ist Ammoniakfrei. Dasselbe enthält auf 1 At. Quellsatzsäure, 4 At. Kupferoxyd und 1 At. Wasser. Wird das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Lösung der Quellsatzsäure verdunstet, und der Rückstand bei 140° getrocknet, so besteht sie aus:

			gefunden.		
48 At.	Kohlenstoff	56,94	57,35		
14 ,,	Wasserstoff	2,71	3,36	Atomgewicht:	H = 1 . 510.
26 ,,	Sauerstoff	40,35	39,29	,,	O = 100 . 6375.
		100,00	100,00.		

$C_{48}\ H_{12}\ O_{24} + 2$ aq.

§. 406. *Eigenschaften.* Die Quellsatzsäure besitzt eine dunkle

Farbe, ist in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die Säure nach *Berzelius* Vorschrift erhalten, löst sich in Wasser mit brauner Farbe. Die Lösung röthet Lakmus, sie schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend, wie Gerbstoff. Ist die Quellsatzsäure mit Quellsäure vereinigt, so wird sie in Wasser leichter löslich. Wird eine Lösung beider Säuren in Wasser mit Kali gesättigt, und dann mit Alaunerdehydrat digerirt, so wird die Quellsatzsäure vollständig gefällt, und in der Auflösung befindet sich nur quellsaures Kali. Aus einer Auflösung von Quellsatzsäure in Wasser wird sie durch Salmiak und Salzsäure mit dunkelbraunen Flocken gefällt.

§. 407. *Verbindungen der Quellsatzsäure.* Sämmtliche quellsatzsaure Salze, welche von *Berzelius* dargestellt wurden, enthalten, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, Ammoniak. Nach *Mulder* ist die Quellsatzsäure eine 5basische Säure; je nach der Menge von Ammoniak, welche mit derselben schon verbunden ist, sättigt sie 1, 2, 3 u. 4 At. Basis.

Quellsatzsaures Ammoniak-Kali. Quellsatzsäure wird in einer Lösung von essigsaurem Kali gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Das quellsatzsaure Kali bleibt als eine schwarze Masse zurück, welche nach dem Trocknen zerreiblich ist. Es löst sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe auf; die concentrirte Lösung ist etwas schleimig. Weingeist schlägt das Salz vollständig aus der wässerigen Lösung nieder.

Quellsatzsaures Ammoniak. Wird die Lösung der Quellsatzsäure mit Ammoniak gesättigt, und die Lösung verdunstet, so wird sie wieder sauer. Das Ammoniak verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit der Säure. *Mulder* analysirte einige quellsatzsaure Verbindungen, welche sich in der Ackererde vorfinden, und fand sie zusammengesetzt aus:

1) $C_{48}H_{12}O_{24} + \frac{1}{2}NH_3 + 10$ aq. = C 49,24 H 3,94 O 45,63 N 1,19.
2) $C_{48}H_{12}O_{24} + 1\frac{1}{2}NH_3 + 5$ aq = C 51,66 H 3,78 O 40,82 N 3,74 *).

*) Die gefundenen Resultate sind:

	1.		2.		
C	48,37	48,18	50,89	51,46	50,83
H	3,90	4,04	3,75	3,79	4,17
O	46,72	46,30	40,99		40,92
N	1,11	1,48	3,37		4,09
	1,00,00	100,00	100,00		100,00.

Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Huminsäure dargestellte Säure besteht aus:

$$C_{48}\ H_{22}\ O_{24} + N\ H_3 + 2\ aq.\ ^{*)}$$

Die *quellsatzsauren Erden* sind schwarzbraune Niederschläge, welche sich in Wasser beim Auswaschen allmälig lösen.

Quellsatzsaures Ammoniak-Eisenoxydul ist ein in Wasser lösliches Salz, welches an der Luft in ein basisches Oxydsalz übergeht. Wird zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von quellsatzsaurem Kali ein Eisenoxydulsalz gesetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von quellsatzsaurem Eisenoxydul, welcher sich an der Luft braun färbt.

Quellsatzsaures Ammoniak-Eisenoxyd. Zu einer Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd wird Quellsatzsäure gefügt, wodurch ein schwarzer, flockiger Niederschlag gebildet wird. Derselbe löst sich mit schwarzer Farbe in Ammoniak. Nach dem Verdunsten der Ammoniak-haltigen Lösung bleibt eine schwarze Extract-artige Masse zurück, welche durch Wasser in ein neutrales lösliches Doppelsalz und in ein unlösliches basisches Oxydsalz zersetzt wird.

Quellsatzsaures Ammoniak-Bleioxyd. Nach einer Analyse von *Mulder* besteht diese Verbindung aus: $C_{48}\ H_{12}\ O_{24} + N\ H_3 + 4\ Pl\ O + 2\ aq. = C\ 29{,}98\ H\ 1{,}73\ O\ 21{,}20\ Pl\ O\ 45{,}64$.

Quellsatzsaures Ammoniak-Kupferoxyd. Frisch, aus einer mit Essigsäure übersättigten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt, besitzt es eine braune Farbe und ein schleimiges Ansehen. Von reinem Wasser wird es in geringer Menge und mit dunkelgelber Farbe gelöst. Wird die Lösung mit ein wenig Kali vermischt, so fällt das neutrale Salz nieder, während das aus der sauren Lösung gefällte sauer wird; das letztere verbindet sich noch mit Kali und andern Basen.

§. 408. ***Brunnensäure.*** **Diese Säure wurde von *Hänle* (Buch. Repert. 51; 169) aus einem Brunnenwasser bei Lahr erhalten; sie kommt**

---

*) Die gefundenen Resultate sind folgende:

		1.	2.	3.	4.
C	55,10	55,14	55,43	54,62	54,80
H	3,19	3,33	3,49	3,55	3,58
O	39,05		38,90	2,93	
N	2,66		3,55	38,90	

Die Huminsäure zu den Analysen 1 und 2 war aus Zucker und die zu 3 und 4 aus Ackererde dargestellt.

in ihren Eigenschaften sehr mit der Quellsäure überein, und ist in dem Wasser an Eisen gebunden. Sie ist Lack-artig, braun, geruchlos, von schwach zusammenziehendem und stechend saurem Geschmack. Sie ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. Bei der trockenen Destillation gibt sie Ammoniak. Die wässerige Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd bräunlich-gelb, Bleizucker gelblich-weiss, essigsaures Kupferoxyd schmutzig gelb-weiss; sie löst Eisenoxydul, und bei Zusatz von Ammoniak auch Eisenoxyd; die Lösung des Ammoniaksalzes wird beim Abdampfen sauer.

Eine ähnliche Säure fand auch *Brandes* in dem Mineralwasser von Tatenhaussen *).

---

*) Ausser *Mulder*, dessen Untersuchungen über Ulmin- und Huminsubstanzen, über Quellsäure etc. ich im Texte mitgetheilt habe, hat sich besonders *Hermann* mit der Untersuchung der Produkte der Fäulniss beschäftigt (Erdm. und March. Journal 22; 65. 23; 375. 25; 189. 27; 165. 28; 53). Ich gebe hier einen kurzen Auszug der *Hermann*'schen Resultate. Als *Hermann* seine Untersuchungen über den Moder begonnen, konnten ihm die Resultate von *Mulder* nicht bekannt sein. Ich überlasse es dem Leser, Vergleichungen zwischen seinen und den *Mulder*'schen Resultaten anzustellen. Ich halte mich besonders an seine zuletzt publicirten Abhandlungen.

Hermann unterscheidet folgende Modersubstanzen:

I. *Produkte der Fäulniss.*

A. In Alkalien lösliche.

a. indifferente.

1) Humusextract $N\,C_{32}\,H_{16}\,O_{14}$.

b. saure.

a. Durch Mineralsäuren fällbare.

α) *Durch Essigsäure fällbare oder Humussäuren.*

2) Holzhumussäure	$N_{3\frac{1}{2}}\,C_{70}\,H_{35}\,O_{28}$.
3) Metahumussäure	$N_{2\frac{1}{2}}\,C_{50}\,H_{25}\,O_{20}$.
4) Zuckerhumussäure	$N_{3\frac{1}{2}}\,C_{30}\,H_{15}\,O_{12}$.
5) Anitrohumussäure	$C_{30}\,H_{15}\,O_{15}$.

β) *In Essigsäure lösliche oder Modersubstanzen (Quellsatzsäuren).*

6) Anitrosatzsäure	$C_{30}\,H_{12}\,O_{12}$.
7) Torfsatzsäure	$N_{1\frac{1}{2}}\,C_{30}\,H_{12}\,O_{9}$.
8) Ackersatzsäure	$N_{3}\,C_{30}\,H_{12}\,O_{6}$.
9) Porlasatzsäure	?

b. Durch Mineralsäuren nicht fällbare.

α) *Nur durch basische Metallsalze fällbare oder Quellsäuren.*

10) Humusquellsäure	$N\,C_{18}\,H_{9}\,O_{9}$.
11) Torfquellsäure	$N\,C_{15}\,H_{12}\,O_{12}$.
12) Anitrokrensäure	$C_{15}\,H_{12}\,O_{14}$.

Ueber Ackererde und Einfluss der Ulmin- und Huminsubstanzen auf die Vegetation.

§. 409. Unter Ackererde oder Dammerde wird das Gemenge der bereits abgehandelten Zersetzungsprodukte des Pflanzenreichs mit den verwitterten Gesteinen verstanden, welche den obern Theil der Erde bedeckt, und deren Fruchtbarkeit hauptsächlich von den organischen Zersetzungsprodukten abhängig ist. Die Zusammensetzung der Ackererde ist sehr verschieden, sowohl in Beziehung auf die unorganischen als organischen Bestandtheile. Die erstern sind abhängig von den Gebirgsarten, welche durch den Einfluss der Luft und des Wassers in den verwitterten Zustand übergeführt wurden; ihr Bestandtheilsverhältniss wechselt ferner, weil die auf dem Boden wachsenden Pflanzen demselben fortwährend auch unorganischen Bestandtheilen entziehen. Sterben die Pflanzen an Ort und Stelle, wo sie gewachsen, so werden diese unorganischen Stoffe durch den Verwesungs- und Fäulnissprozess dem

---

β) Durch neutrale Metallsalze aus schwach mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeiten fällbare, Oxykrensäuren.

13) Torfoxykrensäure	$N\ C_{12}\ H_3\ O_4$.
14) Humusoxykrensäure	?
15) Anitrokrensäure	$C_{12}\ H_3\ O$.

B. In Alkalien unlösliche.

16) Nitrolin	$N\ 2^1/_2\ C_{28}\ H_{20}\ O_9$.

II. *Produkte des Kohlenbildungsprozesses.*

III. *Produkte der Einwirkung der Wärme auf Pflanzenstoffe* — Graphit, Anthrazit und Diamant (?).

Bei den verschiedenen Stadien, welche das Holz bei der Fäulniss durchläuft, wird von demselben

1) Sauerstoff und Stickstoff absorbirt;

2) Ammoniak und

3) zugleich Nitrolin, Humussäure und Humusextract gebildet.

Frisch verfaultes Holz fand *Hermann* zusammengesetzt aus:

Nitrolin 61,0, Holzhumussäure 21,0, Humusextract 17,5 und Ammoniak 0,5.

Faules Holz, in dem die Humusbildung weiter vorgeschritten war, bestand aus:

Nitrolin 18,875, Holzhumussäure 55,62, Humusextract 26,15, Ammoniak 1,9.

Nach *Hermann* geht die Nitrolinbildung stets der eigentlichen Humusbildung voran:

3 At. Holz	$C_{36}\ H_{24}\ O_{24}$		1 At. Nitrolin	$N\ C_{32}\ H_{18}\ O_{14}$
4 „ Sauerstoff	O_4	=	4 „ Kohlensäure	$C_4\ O_8$
1 „ Stickstoff	N		6 „ Wasser	$H_6\ O_6$
	$N\ C_{36}\ H_{24}\ O_{28}$			$N\ C_{36}\ H_{24}\ O_{28}$.

Boden wieder zurückgegeben; werden dieselben aber von dem Boden, auf dem sie gewachsen, entfernt, so müssen die unorganischen Bestandtheile, wenn die Pflanzen gedeihen sollen, von Zeit zu Zeit wieder ersetzt werden. Hieraus ergibt sich von selbst, von welcher Wichtigkeit es für die Cultur ist, zu wissen, welche Bestandtheile und in welcher Quantität die unorganischen Stoffe durch die Vegetation dem Boden entnommen werden (S. 35), was allein nur durch die Analyse der Asche ermittelt werden kann *).

Das Nitrolin zersetzt sich nun, unter Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff in Holzhumus, eine Verbindung von Holzhumussäure, Humusextract und Ammoniak.

3	At.	Nitrolin	N_5	C_{160}	H_{90}	O_{70}
58	,,	Sauerstoff				O_{58}
1½	,,	Stickstoff	$N_{1½}$			
			$N_{6½}$	C_{160}	H_{90}	O_{138}.

geben:

1	At.	Holzhumussäure	$N_{3½}$	C_{70}	H_{35}	O_{28}
2	,,	Humusextract	N_2	C_{64}	H_{32}	O_{28}
1	,,	Ammoniak	N		H_3	
26	,,	Kohlensäure		C_{26}		O_{54}
20	,,	Wasser			H_{20}	O_{20}
			$N_{6½}$	C_{160}	H_{90}	O_{138}.

Die Holzhumussäure zersetzt sich nun weiter unter Bildung von Torfsatzsäure und Quellsäure unter Mitwirkung von Basen.

6	At.	Holzhuminsäure	N_{21}	C_{420}	H_{210}	O_{168}
9	,,	Sauerstoff				O_9
½	,,	Stickstoff	$N½$			
			$N_{21½}$	C_{420}	H_{210}	O_{177}.

geben:

5	At.	Humusquellsäure	N_5	C_{90}	H_{35}	O_{45}
11	,,	Torfsatzsäure	$N_{16½}$	C_{350}	H_{132}	O_{99}
33	,,	Wasser			H_{33}	O_{33}
			$N_{12½}$	C_{420}	H_{210}	O_{177}.

Bei weiterer Einwirkung der Luft auf die alkalische Flüssigkeit verwandelt sich nun die Torfsatzsäure in Torfquellsäure unter Aufnahme von Sauerstoff, Stickstoff und Wasser.

*) In neuester Zeit haben *Fresenius* und *Will* die Asche vieler Pflanzen und Pflanzentheile untersucht (Annal. der Pharmaz. 50; 365) und das Gesetz von *Liebig* (S. 55), dass die alkalischen Basen sich wechselseitig in den Pflanzen zu vertreten im Stande sind, bestätigt gefunden. Sie fanden ferner, dass die Leguminosen, die Cruciferen, die Coniferen in ihren Samen dreibasisch phosphorsaure (gewöhnliche), die Cerealien, der Hanf und Lein hingegen nur zweibasische oder pyrophosphorsaure Salze enthalten. Eine gewisse

Auch die organischen Bestandtheile der Ackererde sind, da die Zersetzung immer fortschreitet, einer fortwährenden Veränderung unterworfen; so entsteht durch Oxydation der Ulminsäure die Huminsäure, aus Huminsäure die Geinsäure, und ebenso kann durch Oxydation der Geinsäure Quellsäure gebildet werden. Das Verhältniss der organischen

---

Klasse von andern Samen, wie die der Eiche, Buche, Kastanie, Rosskastanie etc. enthalten neben den phosphorsauren noch pflanzensaure Salze, und geben desshalb eine mit Säuren aufbrausende Asche. Der Phosphorsäuregehalt der Asche der Erbsen beträgt durchschnittlich 34 % und der der Cerealien 48—50 %. *Fresenius* und *Will* fanden in 100 Theilen Asche von Weizen- und Roggensamen und Erbsen folgende Bestandtheile:

	Rother Weizen.	Weisser Weizen.	Roggen.	Erbsen.	Roggenstroh.
Kali	21,87	33,84	32,76	39,51	17,19
Natron	15,75	—	4,45	3,98	—
Kalk	1,93	3,09	2,92	5,91	9,06
Bittererde	9,60	13,54	10,13	6,43	2,41
Eisenoxyd	1,36	0,31	0,82	1,35	1,36
Phosphorsäure	49,32	49,21	47,29	34,50	3,82
Schwefelsäure	0,17	—	0,46	4,91	0,83
Kieselsäure	—	—	0,17	—	64,50

Sauerstoffgehalt der an Phosphorsäure gebundenen Basen 11,18—12,55 %.

Sie untersuchten ferner die Asche verschiedener ungarischer Tabacksorten. Die Tabacke stammten aus der Gegend Debreczyner, aus dem Banat und aus dem Fünfkircher Distrikt.

	Debreczyn.			Banat.	Fünfkirchen.		
	1.	2.	3.		1.	2.	3.
Kali	29,08	30,67	27,88	18,20	8,20	19,55	9,36
Natron	2,26	—	—	—	—	0,27	—
Kalk	27,67	24,79	31,16	27,86	42,77	44,49	49,44
Bittererde	7,22	8,57	7,31	15,73	13,93	11,07	14,58
Chlornatrium	0,91	5,95	9,34	11,41	3,22	3,54	4,61
Chlorkalium	—	—	4,90	3,92	8,53	—	4,44
Phosphors. Eisenox.	8,78	6,03	6,39	6,07	6,07	4,34	5,19
„ Kalk	—	—	—	—	—	5,97	—
Schwefelsaurer Kalk	6,43	5,60	6,43	7,69	7,96	5,63	6,68
Kieselerde	17,65	18,39	6,59	9,32	9,32	5,14	5,54
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgeh. d. Basen	16,06	15,47	16,31	16,99	18,77	20,15	21,09

b) Die in Wasser auflöslichen Stoffe betrugen, nachdem die Erden zuvor bei 100° getrocknet waren, bei

1.	2.	3.
0,424	2,771	1,540

Prozent.

c) Die mit Wasser ausgelaugten Erden wurden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron so lange ausgekocht, bis keine Färbung mehr statt fand. Aus der filtrirten Lösung wurden durch Tropfenweises Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure die Huminsubstanzen gefällt. Die Quantität derselben betrug bei 100° getrocknet bei

1.	2.	3.
4,249	5,289	8,667

Prozent.

d) Die vom Humin abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kali übersättigt, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht, und so lange essigsaures Kupferoxyd hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Das quellsatzsaure Kupferoxyd bei 100° getrocknet, betrug bei

1.	2.	3.
1,865	1,228	0,701

Prozent.

e) Aus der vom quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde vorsichtig durch kohlensaures Ammoniak das quellsaure Kupferoxyd gefällt. Der Niederschlag wurde zur Entfernung des kohlensauren Kupferoxyds in sehr wenig Essigsäure gelöst, und durch Zusatz von Weingeist das quellsaure Kupferoxyd niedergeschlagen. Die Menge des quellsauren Kupferoxyds betrug bei

1.	2.	3.
0,774	1,901	1,260

Prozent.

f) Die wässerige Lösung (b) wurde verdunstet und der Rückstand mit Weingeist extrahirt. Die weingeistige Lösung enthielt: Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnium, Chlorammonium und Ameisensäure. Die in Weingeist nicht löslichen Bestandtheile bestanden aus: Kali, Natron, Kalk, Ammoniak, Thonerde, Schwefelsäure, Huminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Demnach enthielten die Ackererden in grösserer oder geringerer Menge:

Chlornatrium.
Chlorkalium.
Chlorcalcium.
Chlormagnium.
Chlorammonium.
Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Kohlensäure — mit Kali, Natron, Kalk und Thonerde verbunden.

Hermann untersuchte eine russische Ackerde 1, die noch nie vom Pfluge berührt worden war, und eine andere 2, welche nicht weit davon entfernt vorkam, aber durch häufige Kultur ohne dazwischenfolgende Düngung schon merklich an Fruchtbarkeit verloren hatte. Diese Erde, die einen grossen Theil vom südlichen Russland und von Sibirien bedeckt und sich weit nach Ungarn erstreckt, wird von den Russen *Tschornosenn* genannt. *Hermann* fand sie zusammengesetzt aus:

		1.	2.
Sand		51,84	53,58
Thon.	Kieselerde	17,80	17,76
	Thonerde	8,90	9,40
	Eisenoxyd	5,47	5,66
	Kalk	0,40	0,77
	Bittererde	4,08	3,75
	Wasser	0,46	0,46
Säuren mit Thonerde und Eisenoxyd verbunden.	Phosphorsäure	2,12	1,67
	Quellsäure	1,77	2,34
	Quellsatzsäure	1,77	0,78
	Huminsäure	3,10	2,20
Humusextract, Humin u. Wurzeln		1,66	1,66
		100,00	100,00.

§. 411. Die Humin- und Ulminbildung aus den indifferenten Pflanzenstoffen ist bei einzelnen Verbindungen angegeben worden. In Beziehung auf die Ammoniakbildung durch den Humus stellt *Mulder* folgende Theorie auf: Verwandelt sich Holzfaser in Ulminsäure, so können aus den Bestandtheilen von 2 At. Faser: 1 At. Ulminsäure, 8 At. Kohlensäure und 14 At. Wasser gebildet werden; 14 At. Wasserstoff finden aber keinen Sauerstoff mehr vor.

2 At. Faser	=	1 At. Ulminsäure	$C_{40}\ H_{14}\ O_{12}$
$C_{48}\ H_{42}\ O_{42}$		8 „ Kohlensäure	$C_{8}\ \ O_{16}$
		14 „ Wasser	$H_{14}\ O_{14}$
		14 „ Wasserstoff	H_{14}
			$C_{48}\ H_{42}\ O_{42}$.

Bei der Umwandlung der Ulminsäure in Huminsäure und Geinsäure findet ebenfalls eine Ausscheidung von Wasserstoff statt. In dem faulenden Holze finden sich vom Anfange der Zersetzung an: Quellsäure, Quellsatzsäure und Ulminsäure; bei freiem Luftzutritt verschwindet die Quellsäure ohne Zweifel, weil sie in Quellsatzsäure übergeht.

1 At. Holzfaser	$C_{24}\ H_{21}\ O_{21}$	=	1 At. Quellsäure	$C_{24}\ H_{12}\ O_{16}$
+ 4 „ Sauerstoff	O_{4}		1 „ Wasser	$H_{9}\ O_{9}$
	$C_{24}\ H_{21}\ O_{25}$			$C_{24}\ H_{21}\ O_{25}$.

Mulder stellt daher den allgemeinen Satz auf, dass bei der Umwandlung der indifferenten Pflanzenstoffe in Humin, Ulmin, Huminsäure,

Ulminsäure, Quellsäure und Quellsatzsäure stets Wasserstoff frei werde, und um so mehr, wenn die Stoffe bei fortwährender Absorption von Sauerstoff in Kohlensäure übergeführt werden. Da nur ein Theil des absorbirten Sauerstoffs zur Oxydation des Wasserstoffs verwandt wird, so kann durch *Mulder* die Kohlensäure, welche gebildet wird, nicht dem aufgenommenen Sauerstoff entsprechen. Z. B.

$$\begin{array}{llll} \text{Ulminsäure} & C_{40} & H_{14} & O_{12} \\ \text{Quellsäure} & C_{24} & H_{12} & O_{6} \\ \text{Quellsatzsäure} & C_{48} & H_{12} & O_{24} \\ + \text{ Sauerstoff} & & & O_{172} \\ \hline & C_{112} & H_{38} & O_{224} \end{array} = \left\{ \begin{array}{llll} 112 \text{ At. Kohlensäure} & C_{112} & & O_{224} \\ 38 \text{ ,, Wasserstoff} & & H_{38} & \\ \hline & C_{112} & H_{38} & O_{224}. \end{array} \right.$$

§. 412. Es entsteht nun die Frage: Wird der Wasserstoff vollständig zu Wasser oxydirt? Direkte Versuche von *Mulder* u. *Herrmann* haben ausser Zweifel gesetzt, dass von den humusartigen Stoffen nicht allein Sauerstoff, sondern auch Stickstoff absorbirt, und aus den Untersuchungen derselben Chemiker hat sich ergeben, dass die Humus-artigen Stoffe stets mit Ammoniak verbunden, und dass sie in ihrem reinen Zustande Stickstoff-frei sind. *Mulder* befeuchtete indifferente Stickstoff-freie Pflanzenstoffe, wie Gummi, ferner Ammoniak-freie Huminsäure aus Zucker mit Wasser, und überliess sie in einer verschlossenen Flasche der Verwesung; und fand stets nach einiger Zeit nicht unbedeutende Menge Ammoniak; das gleiche Resultat wurde auch erhalten, als er ausgeglühte Holzkohle im angefeuchteten Zustande auf die gleiche Weise behandelte.

Hermann fand, dass 28 Raumtheile Holz, welches auf der Oberfläche schwach angefault war, im Innern aber aus gesundem Holze bestand, im angefeuchteten Zustande nach 10 Tagen 13 Raumtheile Stickstoffgas und 27 Raumtheile Sauerstoffgas absorbirten, während 53 Raumtheile Kohlensäure gebildet wurden.

21 Raumtheile vollständig verfaultes Holz absorbirten nach 5 Tagen 3,5 Raumtheile Stickstoffgas und 27,8 Raumtheile Sauerstoffgas, zugleich wurden 27 Raumtheile Kohlensäure entwickelt (ein Theil der Kohlensäure entsteht wohl auf Kosten des Sauerstoffs im Holze).

Als *Mulder* eine reine Milchzuckerlösung in eine mit Luft gefüllte und verkorkte Flasche brachte, zeigten sich schon nach wenigen Tagen Schimmelpflanzen, welche sehr schnell zunahmen, und bei der trockenen Destillation Ammoniak entwickelten.

§. 413. Aus diesen Versuchen und Beobachtungen ergibt sich daher mit Bestimmtheit, dass das Ammoniak gleichzeitig mit den Huminsubstanzen gebildet wird; dasselbe kann nur dadurch entstehen, dass im Momente der Zersetzung ein Theil des frei gewordenen Wasserstoffs also im statu nascenti sich mit dem Stickstoff der Luft zu Ammoniak verbindet (in manchen Fällen verbindet sich vielleicht unmittelbar der Stickstoff der Luft mit dem Kohlen- und Wasserstoff der organischen Substanz), woraus dann ferner folgt, dass nicht aller Wasserstoff zu

Wasser oxydirt werden kann. Da nun bei gehörigem Luftzutritt und Anwesenheit von unorganischen Basen das Ammoniak zu Salpetersäure und Wasser oxydirt wird, so glaubt *Mulder* annehmen zu können, dass ein Theil der Quellsatzsäure, welche in der Ackererde gefunden wird, durch die auf die genannte Weise gebildete Salpetersäure auf die Humin- und Ulminsubstanzen erzeugt werde (§. 376).

§. 414. *Liebig* hat die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass alle organischen Verbindungen nicht direct, sondern nur dadurch ernährend für die Pflanzen wirken, dass sie durch den Verwesungsprozess in Kohlensäure und Ammoniak übergehen, dass also die Humussubstanzen als solche, keine Wirkung auf die Pflanzen äussern. Nach den mitgetheilten Untersuchungen kann über die Bedeutung der Ulmin- und Huminsubstanzen bei der Pflanzenernährung, wohl kein Zweifel mehr obwalten. Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt, den sie den Pflanzen zuführen, ist jedenfalls zu unbedeutend, um hoch in Anschlag gebracht werden zu können, und die Quelle für diese Bestandtheile der organischen Verbindungen ist stets in der Luft zu suchen. Dagegen aber sind die Humus-artigen Stoffe dazu bestimmt, den Stickstoff der Luft entweder direct oder nach vorangegangener Bildung von Ammoniak, so wie die unorganischen Bestandtheile den Pflanzen zuzuführen. Durch ihre Vermittlung wird daher die Bildung der Stickstoff-haltigen Verbindungen im Pflanzenreiche bedingt, welche besonders zur Ernährung des thierischen Körpers nöthig sind.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die natürlichen humussauren Ammoniaksalze in mehreren Salzen löslich sind, und dass die Niederschläge, die sie mit Metallsalzen bilden, sich in vielem Wasser wieder auflösen; die meisten huminsauren Ammoniak-Doppelsalze, besonders die mit Natron, Kali, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul, Bestandtheile, welche allgemein in den Pflanzen vorkommen, lösen sich in Wasser auf; diese Basen können also mit dem huminsauren Ammoniak in die Pflanzen gelangen, in verdünnter Auflösung zwar, wenn kein Alkali vorherrscht, in concentrirter hingegen, wenn kohlensaures Kali oder Ammoniak der Dammerde beigemischt wird, und hieraus erklärt sich der Nutzen der Kali-haltigen Asche bei der Düngung des Bodens. Das kohlensaure Kali löst das huminsaure Ammoniak der Dammerde auf, oder macht es löslicher, indem es das Eisenoxyd, Manganoxyd, so wie die Basen abscheidet, welche die geringe Löslichkeit der huminsauren Doppelsalze bedingen; es scheidet aber nicht das Ammoniak ab, sondern bildet huminsaures Ammoniak-Kali.

Thierische Substanzen, welche bei der Fäulniss kohlensaures Ammoniak liefern, vermehren, wie diess die Erfahrung gezeigt hat, die Fruchtbarkeit des Bodens. Das Ammoniak macht die Huminsäure, so wie die huminsauren Doppelsalze löslicher; auf demselben Grunde beruht die nährende Kraft des Russes, welcher Huminsäure in Verbindung mit 2 At. Ammoniak enthält. Diese Materien liefern gleichzeitig eine grössere Quantität Stickstoff, der für die Pflanzen zur Erzeugung von

Proteïn, Kleber etc. nothwendig ist; die thierischen Materien, der Russ etc. geben demnach die vier organischen Elemente in einem Verhältniss ab, welches viel nährender für die Pflanzen ist, als dasjenige huminsaure Ammoniak, welches nur 1 At. Ammoniak enthält.

Der Kalk trägt, wie bekannt, sehr zur Fruchtbarmachung des Bodens bei, ohne Zweifel, weil er Ammoniak aus verschiedenen Verbindungen ausscheidet, dasselbe an die Huminsäure überträgt, und sie dadurch löslicher macht. Sind in dem Boden freie Säuren vorhanden, so werden sie vom Kalk neutralisirt; es bilden sich neutrale Salze, mit denen sich das huminsaure Ammoniak zu löslichen Verbindungen vereinigt, während es in freien Säuren wenig oder gar nicht löslich ist. Der phosphorsaure Kalk, welcher in der Asche der Getreidearten in so grosser Menge vorhanden ist, hat dieselbe Zusammensetzung, wie die gebrannten Knochen. Die Knochenasche wird daher mit grossem Nutzen zum Bestreuen der Getreidefelder angewandt.

Der Torf erhöht, wie die Erfahrung zeigt, nur unter besondern Umständen, die Fruchtbarkeit des Bodens; die Huminsäure des Torfs enthält nur 1 At. Ammoniak; ebenso verhält sich die Huminsäure von ganz unfruchtbarer Erde, wie die aus einer alten Weide. Das huminsaure Ammoniak guter Dammerde enthält 2 At. Ammoniak, und ausserdem mehr chemisch gebundenes Wasser. Soll daher der Torf fruchtbar werden, so muss die Huminsäure mehr Ammoniak und Wasser aufnehmen, was durch einen fortschreitenden Zersetzungsprozess unter Mitwirkung der Luft erreicht werden kann (*Mulder*). Man vergleiche ferner *Mulders* physiologische Chemie: Ackererde, so wie dessen Abhandlungen in Erdm. und March. Journal 18; 253. 19; 187. 32; 321. *Hermann* ibid. 22; 65. 23; 375. 25; 189. 27; 165. 28; 53. Ferner Repert. für org. Chemie 1,, 2. u. 3. Jahrgang.

III.

Stickstoff-haltige Verbindungen.

§. 415. Zu den allgemeinen organischen Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff enthalten, gehören:

1) *Die Proteïnverbindungen*,

2) *der Farbstoff des Bluts (Hämatin)*,

3) *das Fibroïn*, und

4) *die Leim- und Chondrin-gebenden Gewebe.*

Die Proteïnverbindungen kommen sowohl im Pflanzen- als Thierreich vor; das Fibroïn, der Blutfarbstoff und die Leim-

und Chondrin-gebenden Gewebe hingegen sind bis jetzt nur im thierischen Körper gefunden worden.

§. 416. Es ist bereits §. 14 angegeben worden, dass die höher organisirten Thiere alle Stoffe, die zu ihrer Ernährung, d. h. zum Ersatz des durch die Lebensthätigkeit verbrauchten Materials nöthig sind, von den Pflanzen erhalten, und dass die Veränderungen, welche die Stickstoff-haltigen Nahrungsmittel in dem thierischen Körper bei der Ernährung erleiden, sich mehr auf die Form, als auf die Zusammensetzung beziehen. Jede Pflanze, selbst die einfachste Zelle der Pilzen, enthält neben den Stickstoff-freien Verbindungen Stickstoff-haltige, und es war *Mulder*, welcher durch die genauesten Untersuchungen, ausser Zweifel gesetzt hat, dass die allgemeinen Stickstoff-haltigen Verbindungen des Pflanzenreichs von denen des thierischen Körpers nicht verschieden sind. Allen liegt nämlich ein gemeinschaftlicher Stoff zu Grunde, oder, was wohl wichtiger ist, aus allen lässt sich bei gleicher Behandlung ein und dieselbe Substanz abscheiden, welche *Mulder Proteïn* (von πρωτευω, ich nehme den ersten Platz ein) genannt hat. Dieses Proteïn bildet mit ein wenig Schwefel und Phosphor, mit Natron und einigen unorganischen Salzen überhaupt diejenigen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, das Eiweiss, das Legumin, Casein, Fibrin etc., welche den allgemeinen Namen: *Proteïnverbindungen* erhalten haben. Diese und die abgehandelten indifferenten Stickstoff-freien Substanzen sind die wichtigsten Verbindungen des Pflanzenreichs, weil an ihre Existenz das Bestehen der Thiere geknüpft ist. Wegen ihrer sehr zusammengesetzten Natur zerfallen sie sehr leicht in neue Verbindungen, und aus diesen bilden sich die Leim- und Chondrin-gebenden Stoffe, so wie die übrigen Stickstoff-haltigen Verbindungen des thierischen Körpers; in der fortwährenden Zersetzung dieser Stoffe besteht die chemische Thätigkeit des lebenden Wesens (§. 14 u. 192), und in ihr ist die Hauptquelle der thierischen Wärme zu suchen (§. 194).

§. 417. Die Proteïnverbindungen verhalten sich in ihren chemischen Verhältnissen wie das reine Proteïn, und die Verschiedenheiten, welche sie, besonders in Beziehung auf ihre physikalischen Eigenschaften, darbieten, scheinen von den mit dem Proteïn verbundenen Stoffen abzuhängen. Ich habe daher, obgleich die meisten Untersuchungen sich nicht auf das reine Proteïn, sondern auf seine Verbindungen beziehen, bei dem ersten zum Theil diejenigen chemischen Verhältnisse, welche allen gemeinschaftlich sind, angegeben, und bei den einzelnen Proteïnverbindungen hauptsächlich nur ihre abweichenden Eigenschaften hervorgehoben.

Proteïn.

$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$.

Atomgewicht: H = 1 . 437. O = 100 . 5462,5.
100 Theile: N 16,01 C 54,92 H 7,09 O 21,98 *).

Mulder: Erdm. u. March. Journal 16; 137. 19; 189. 20; 340. 21; 281. Annal. der Pharmaz. 28; 75.
Scherer: Annal. der Pharmaz. 40; 44.
Varrentrapp u. *Will:* ibid. 39; 292.
Liebig: ibid. 39; 146.
Jones: ibid.
Schröder: Erdm. und March. Journal 31; 309.
Dumas u. *Cahours:* ibid. 28; 430.

§. 418. *Bildung und Vorkommen.* Das Proteïn ist ein Produkt der Pflanzen; es gehört zu den ersten Gebilden derselben, denn es findet sich schon in den jüngsten Theilen der Wurzeln. In §. 414 ist angegeben worden, dass der Stickstoff der Luft

---

*) Seitdem *Mulder* die Identität der Proteïnverbindungen des Pflanzen- und Thierreichs nachgewiesen, waren dieselben der Gegenstand vielfacher Untersuchungen, welche, mit wenigen Ausnahmen, dazu beitrugen, die wichtige Entdeckung *Mulders* zu bestätigen. Die Ursache der Verschiedenheit in der procentischen Zusammensetzung zwischen Fibrin und Albumin hat ebenfalls *Mulder* durch seine neuesten Untersuchungen hinreichend nachgewiesen. Die obige Formel für das Proteïn wurde von *Mulder* aus den Verbindungen desselben mit Gerbsäure, chloriger Säure und Schwefelsäure festgestellt. *Liebig* hat aus den Analysen von *Scherer*, *Varrentrapp* u. *Will* die Formel $N_6\ C_{48}\ H_{36}\ O_{14}$ = N 16,54 C 55,88 H 6,84 O 20,94 abgeleitet, und diese Formel haben auch *Dumas* und *Cahours*, wie es scheint, gleichzeitig mit *Liebig* nur mit dem Unterschied angenommen, dass sie noch H O mehr gefunden haben wollen. Ihre Formel ist $N_6\ C_{48}\ H_{37}\ O_{15}$. Mit dieser Formel sollen die übrigen Verbindungen des thierischen Körpers besser, als nach der von *Mulder* in Zusammenhang gebracht werden können. Folgende Resultate erhielt *Mulder*, nach dem frühern Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Kohlenstoff	55,44	55,30	54,99	54,87	54,96	55,39
Wasserstoff	6,95	6,94	6,87	7,10	7,15	6,94
Sauerstoff	21,56	21,71	22,58	22,14	21,73	21,16
Stickstoff	16,05	16,02	15,66	15,89	15,80	16,51
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Proteïn zur Analyse a war aus Fibrin, zu b aus Albumin der Eier, zu c aus Pflanzeneiweiss, zu d aus Kässtoff, zu e aus Austern und zu f aus der Krystalllinse erhalten.

durch Vermittlung der Huminsubstanzen in Gestalt als Ammoniak den Pflanzen dargeboten, und ohne Zweifel zu der Bildung der Proteïnverbindungen verwandt wird. *Mulder* hält es für wahrscheinlich, dass an den Spitzen der Wurzelfasern alles Proteïn, welches in den Pflanzen vorkommt, gebildet werde, dass es von da in aufgelöster Form mit dem Dextrin die gebildeten Zellen durchdringe, um an andern Stellen neue Zellen, nämlich Cellulose + Proteïn zu bilden, und theilweise in den unlöslichen Zustand übergeführt werde. *Mulder* beobachtete in einer reinen Milchzuckerlösung, welche einige Tage in einem verschlossenen, aber Luft-haltigen Gefässe aufbewahrt wurde, Schimmelpflanzen, welche nach dem Trocknen beim Erhitzen reichlich Ammoniak entwickelten, und es ist hinreichend bekannt, dass die meisten in Wasser leicht löslichen Pflanzensäuren, wie Weinsäure, Citronensäure etc., ferner die indifferenten Stickstoff-freien Verbindungen nach einiger Zeit in der wässerigen Lösung schimmeln; in dem Verhältniss, als die Schimmelbildung voranschreitet, verschwinden die genannten Säuren. Vereinigen sich mit $^{10}/_6$ At. Milchzucker 5 At. Stickstoff, so können nach *Mulder* 1 At. Proteïn und 9 At. Wasser unter Ausscheidung 19 At. Sauerstoff gebildet werden. Der freigewordene Sauerstoff kann zur Bildung anderer Stoffe verwandt werden. Im Momente der Zersetzung würde sich demnach der Stickstoff der Luft entweder direct oder nach vorausgegangener Bildung von Ammoniak mit den übrigen Bestandtheilen des Milchzuckers zu Proteïn vereinigen.

Scherer untersuchte des Proteïn der Krystalllinse a, des Albumins b, des Fibrins c, und erhielt folgende Resultate:

	a.	b.	c.
Kohlenstoff	55,30	55,16	54,85
Wasserstoff	6,82	7,05	6,95
Sauerstoff	21,45	21,81	20,81
Stickstoff	16,21	15,96	15,84
	100,00	100,00	100,00.

Dumas und *Cahours* erhielt für das Proteïn des Kässtoffs a und des Albumins b folgende Resultate:

	a.	b.
Kohlenstoff	54,36	54,38
Wasserstoff	7,10	7,14
Sauerstoff	22,60	22,56
Stickstoff	15,94	15,92
	100,00	100,00.

10/6 At. Milchzucker	$C_{40}\ H_{40}\ O_{40}$	=	1 At. Proteïn	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$
+ 5 „ Stickstoff	N_5		9 „ Wasser	$H_9\ O_9$
	$N_5\ C_{40}\ H_{40}\ O_{40}$		19 „ Sauerstoff	O_{19}
				$N_5\ C_{40}\ H_{40}\ O_{40}$.

Ebenso können nach der Formel von *Liebig* 4 At. Zucker und 6 At. Ammoniak unter Ausscheidung von 4 At. Sauerstoff, 1 At. Proteïn und 30 At. Wasser bilden (Annal. der Pharmaz. 51; 287).

4 At. Zucker	$C_{48}\ H_{48}\ O_{48}$	=	1 At. Proteïn	$N_6\ C_{48}\ H_{36}\ O_{14}$
6 „ Ammoniak	$N_6\ H_{18}$		30 „ Wasser	$H_{30}\ O_{30}$
	$N_6\ C_{48}\ H_{66}\ O_{48}$		4 „ Sauerstoff	O_4
				$N_6\ C_{48}\ H_{66}\ O_{48}$.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich auch auf die Huminsäure, das quellsaure Ammoniak etc. anwenden, indem in diesen Verbindungen die Elemente des Proteïns vollständig enthalten sind. Alle Pflanzensäfte enthalten Proteïnverbindungen, am reichlichsten aber findet man dieselben in den Samen der Getreidearten, so wie in den Oel-gebenden Samen, in den erstern gemeinschaftlich mit Stärke, in den letztern innig verbunden mit Oel, also stets vereinigt mit Stickstoff-freien Substanzen. Im Blut, in der Milch finden sich Proteïnverbindungen in aufgelöster Form; die Muskeln bestehen ebenfalls fast ganz aus Proteïn, überhaupt ist dasselbe, wie bereits schon gesagt wurde, der Hauptbestandtheil des thierischen Organismus.

§. 419. *Darstellung.* Pflanzen- oder Thieralbumin, Caseïn, Fibrin, von den Fasern befreite Austern, überhaupt jede Proteïnverbindung des Pflanzen- oder Thierreichs, welche weiter unten abgehandelt sind, ferner das Horn *(Scherer)*, werden zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und Aether zur Entfernung extraktiver Stoffe ausgezogen. Der Rückstand wird hierauf mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung der erdigen Salze behandelt, und zuletzt in mässig starker alkalischer Lauge gelöst, wodurch den Proteïnverbindungen der Schwefel und Phosphor entzogen wird. Die Lösung wird auf 50° erwärmt, und nach dem Erkalten das Proteïn durch Essigsäure, die jedoch nur in geringem Ueberschuss zugesetzt werden darf, gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wird so lange mit reinem Wasser auf einem Filter ausgewaschen, als dasselbe noch etwas aufnimmt.

§. 420. *Eigenschaften.* Im feuchten Zustande erscheint das Proteïn als eine halbdurchscheinende, gelatinöse, Geruch- und Geschmack-lose, im kalten und warmen Wasser, in Weingeist und Aether unlösliche Masse. Im getrockneten Zustande ist es bräun-

lich, hart und spröde, und lässt sich zu einem Bernstein-gelben Pulver zerreiben. Es ist sehr hycroscopisch, gibt aber das aufgenommene Wasser bei 100° vollständig ab. Das getrocknete Protein quillt in Wasser nach und nach zu einer Gallert-artigen Masse an, und erlangt dadurch wieder seine frühern Eigenschaften.

§. 421. *Zersetzungen.* 1) Wird das Proteïn im feuchten Zustande und bei Zutritt der Luft sich selbst überlassen, so geht es in Fäulniss über unter Bildung von Humussäure, Ammoniak und Kohlensäure (§. 278).

2) In hoher Temperatur schmilzt das Proteïn nicht eher, als bis die Zersetzung beginnt. Es entwickeln sich die gewöhnlichen Produkte Stickstoff-haltiger Körper, und als Rückstand bleibt eine voluminöse Stickstoff-haltige Kohle (§. 169).

3) *L. Gmelin* hat schon vor langer Zeit nachgewiesen, dass sowohl Fibrin als coagulirtes Albumin bei 200° in Wasser sich auflösen, und nach den Versuchen von *Vogel* und *Wöhler* (Annal. der Pharmaz. 41; 238) reicht hiezu schon eine Temperatur von 150° hin. Nach den Beobachtungen von *Mulder* (Erdm. und March. Journal 31; 287) bilden sich dabei höhere Oxyde des Proteins. Werden die Proteïnverbindungen, wie Fibrin und Albumin oder auch reines Proteïn, anhaltend mit reinem Wasser gekocht, so bildet sich etwas Ammoniak und ein in Wasser löslicher, und ein in demselben unlöslicher Theil, welcher letztere zuletzt durch den gelindesten Druck zu Pulver zerfällt. Nach 40stündigem Kochen geben Fibrin, so wie mit Wasser ausgekochtes und gut ausgewaschenes coagulirtes Albumin:

	Fibrin.	Albumin.
in Wasser unlösliche Theile	79,33	63,08
„ „ lösliche „	20,67	36,92
	100,00	100,00.

Wird der in Wasser lösliche Theil verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, so löst sich ein Theil auf, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Der in Weingeist unlösliche Theil besteht aus $N_5 C_{40} H_{31} O_{15}$, H O = Proteïn + 3 At. Sauerstoff. Was sich in Weingeist löst, sind verschiedene Zersetzungsprodukte des Proteïns. Das Verhältniss der in Weingeist löslichen und unlöslichen Produkte ist nach *Mulder* folgendes:

	Fibrin.	Albumin.
in Weingeist unlösliche Theile	59,3	66,0
„ „ lösliche „	40,7	34,0
	100,0	100,0.

Derjenige Theil, welcher nach dem Kochen mit Wasser ungelöst bleibt, ist, je nachdem das Kochen mehr oder weniger lang fortgesetzt wird, beim *Fibrin* entweder ein Gemenge von unverändertem Fibrin mit einem Proteïnoxyd, welches aus 1 At. Proteïn + 2 At. Sauerstoff besteht, oder bloss diese letztere Verbindung, welche von *Mulder Bi-oxy-proteïn* genannt wird, beim *Albumin* hingegen ist der Rückstand stets unverändertes Albumin, während der Theil, welcher sich löst, bei beiden Verbindungen die gleiche, oben angegebene Zusammensetzung hat. Diese lösliche Verbindung nennt *Mulder Tri-oxy-proteïn* *). (Man sehe Fibrin.)

4) Wird Proteïn, oder eine Verbindung desselben, wie Albumin, 24 Stunden lang in der Kälte mit reiner Salpetersäure behandelt, so bildet sich nach den Versuchen von *Mulder*, unter Entwicklung von Stickstoffgas, Xanthoproteïnsäure, Kleesäure oder Aepfelsäure und Ammoniak (S. 299).

5) Wird Chlorgas zu einer wässerigen Lösung von Proteïn oder einer Proteïnverbindung (Albumin, Caseïn oder zu einer Lösung von Fibrin in wässerigem Ammoniak) geleitet, so schei-

*) Nach den Untersuchungen von *Bouchardat* (Annal. der Pharmaz. 43; 129) enthalten die Proteïnverbindungen des Pflanzen- und Thierreichs einen gemeinschaftlichen Bestandtheil, den er *Albuminose* nennt, welche gemengt oder verbunden mit erdigen Substanzen, phorphorsaurem Kalk und Bittererde, wie mit alkalischen Salzen und Fetten die gewöhnlichen Proteïnverbindungen darstellt. Durch die Verbindungen der Albuminose mit den genannten Stoffen, sollen die gewöhnlichen Eigenschaften derselben mascirt sein. Die kleinste Menge Salzsäure, schon ein Halbtausendtheil sei hinreichend, die lose Verbindung zu zersetzen, wodurch die Albuminose gelöst werde. Dasselbe zeige immer die gleichen chemischen Eigenschaften, mag es von dem einen oder andern Stoffe erhalten worden sein. Das von den fetten Materien befreite Fibrin soll nach *Bouchardat* aus 3 Stoffen bestehen, von denen der Hauptbestandtheil Albuminose sei. Dasselbe soll in einem Netze eines Gewebes enthalten sein, welches aus Leim und einer Substanz bestehe, die er für die Grundverbindung der Epidermis hält, und desshalb *Epidermose* genannt hat. In dem Fibrin von einem gesunden Menschen soll es oft schwierig sein, den Leim nachzuweisen; bei entzündlichen Affectationen der serösen Haut oder des Zellgewebes soll es jedoch in beträchtlicher Menge vorhanden sein. Ebenso soll die Entzündungshaut von dem Blute der an acuten Gliederrheumatismus Leidenden nach vollständiger Reinigung mit Wasser und nach längerem Kochen mit Wasser nach dem Erkalten ganz zu einer Gallerte gestehen. Nach den Untersuchungen von *Mulder* u. *Baumhauer* jedoch ist sowohl Albuminose als Epidermose nichts anderes als Bi-oxy-proteïn.

den sich weisse Flocken ab, welche aus einer Verbindung von Proteïn und chloriger Säure bestehen (S. 282), unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Das Proteïn erleidet demnach keine Zersetzung, indem nur das Wasser unter seiner Mitwirkung zerlegt wird. Die Salzsäure, welche gleichzeitig entsteht, löst die in den Proteïnverbindungen vorkommenden Salze auf. *Brom* scheint eine ähnliche Verbindung zu bilden.

6) In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Proteïn nach einiger Zeit vollständig auf (s. Verhalten des Proteïns zu den Säuren). Wird die Lösung an der Luft stehen gelassen, so färbt sie sich, wie zuerst *Bourdois* und *Caventou* beobachteten, violett oder blau. Nach den Untersuchungen von *Mulder* rührt diese Erscheinung von der Bildung von Salmiak und huminsaurem Ammoniak her. Wird Proteïn 4 Tage lang mit Salzsäure in Berührung gelassen, und dann das Ganze bei einer Temperatur von 60—70° abgedampft, so scheidet sich ein braunes Coagulum aus, welches sich in reinem Wasser vollständig löst, und nach *Mulder* aus 2 At. Proteïn und 3 At. Chlorwasserstoffsäure besteht; auch soll zugleich eine Verbindung von 1 At. Proteïn auf 1 At. Säure gebildet werden. Die von dem Coagulum getrennte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten einen dunklen Rückstand, welcher, vorsichtig getrocknet, bei der Temperatur des siedenden Wassers weich wird, in der Kälte hart und brüchig erscheint, und ausserordentlich hycroscopisch ist. Nach einer Analyse von *Mulder* besteht diese dunkle Masse aus:

$N_5\ C_{40}\ H_{39}\ O_{20}\ Chl_4$.

100 Theile N 10,80 C 37,28 H 5,93 O 24,40 Chl 21,59.

Gefunden: N 11,09 C 38,28 H 6,12 O 22,65 Chl 21,86.

Die Zusammensetzung dieser Substanz kann jedoch wechseln, wenn die Auflösung etwas stärker erwärmt wird. Wird der dunkle Rückstand mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab, während der grösste Theil sich löst. Die Auflösung enthält Salmiak und huminsaures Ammoniak, und das braune Pulver ist freie Huminsäure. Wird angenommen, das Proteïn verbinde sich zuerst mit 4 At. Chlorwasserstoffsäure, und die Verbindung nehme dann bei der Zersetzung 4 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff auf, so erklärt sich die Bildung der genannten Stoffe auf folgende Weise:

1 At. Protein	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$	=	3/4 At. huminsaures Ammoniak $N\ C_{30}\ H_{18}\ O_{15}$
4 „ Salzsäure	$H_4\ Chl_4$		1/4 „ Huminsäure $C_{10}\ H_5\ O_5$
4 „ Wasser	$H_4\ O_4$		4 „ Salmiak $N_4\ H_{16}\ Chl_4$
4 „ Sauerstoff	O_4		
	$N_5\ C_{40}\ H_{39}\ O_{20}\ Chl_4$		$N_5\ C_{40}\ H_{39}\ O_{20}\ Chl_4$.

Mulder glaubt daher, dass die von *Bourdois* und *Caventou* beobachtete blaue Färbung durch ein Doppelsalz, bestehend aus huminsaurem Ammoniak und Salmiak hervorgebracht werde (Erdm. Journal 16; 405). Wird das Proteïn einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht eine purpurfarbige Lösung.

7) Verdünntes wässeriges Kali löst das Proteïn in der Kälte und in mässiger Wärme ohne Zersetzung auf. Einige Proteïnverbindungen jedoch, wie Fibrin und coagulirtes Albumin, entwickeln, wenn die alkalische Lauge nicht sehr verdünnt ist, auch in der Kälte augenblicklich Ammoniak. Wird die alkalische Lösung im Luft-leeren Raume gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und hört das Entweichen von Ammoniak auf, so ist das Proteïn vollständig zersetzt. In der Auflösung befindet sich: kohlensaures und ameisensaures Kali, Leucin und 2 eigenthümliche Extractivstoffe, welche *Mulder* *Protid* und *Erytroprotid* genannt hat (Erdm. Journal 16; 410). Leimzucker wird jedoch nicht gebildet (§. 258).

§. 422. *Verhalten des Proteïns zu den Säuren* *). 1) Zu *Schwefelsäure.* Nach *Mulder* gibt das Proteïn 2 Verbindungen mit der Schwefelsäure; die eine besteht aus 2 At. Proteïn und 1 At. Schwefelsäure, und die andere ist aus gleichen Atomen zusammengesetzt; beide erscheinen als gepaarte Säuren.

---

*) In den Angaben über das Verhalten der Säuren zu dem Proteïn und den in der Natur vorkommenden Verbindungen desselben stimmen die Angaben der Chemiker nicht mit einander überein. Nach *Berzelius* (dessen Lehrbuch 9; 26 u. 37) verbindet sich das Proteïn, so wie das coagulirte Albumin mit den Säuren. Diese Verbindungen lösen sich in reinem Wasser, wesshalb sich auch das Proteïn in allen sehr verdünnten Säuren löst. Dagegen sind sie in demselben unlöslich bei Gegenwart von freier Säure; nur gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure und concentrirte Salzsäure verhindern, auch im Ueberschuss zugesetzt, die Lösung nicht. Zu dem gleichen Resultate kam auch *Mulder* durch seine Untersuchungen. Dagegen fand *Hruschauer* (Annal. der Pharmaz. 46; 348), dass z. B. Schwefelsäure mit Albumin keine Verbindung eingehe, und dass der Niederschlag, welcher concentrirte Schwefelsäure mit Albumin hervorbringe, theils durch die erhöhte Temperatur, theils durch Wasserentziehung gebildet werde, indem durch langes Auswaschen sämmtliche Schwefelsäure wieder entfernt werden kann. Das gleiche Resultat erhielt auch schon früher *Berzelius.* Es ist aber bekannt, dass manche unorganische Salze durch viel Wasser mehr oder weniger vollständig in die Säure und die Basis zerlegt werden, und das gleiche erfolgt auch bei der Verbindung des Proteïns mit der Schwefelsäure und den übrigen Säuren.

Halbschwefelsaures Proteïn (Acide sulfo-bi-proteique) wird erhalten, wenn in eine Auflösung von Proteïn (Albumin oder Caseïn) in Essigsäure sehr verdünnte Schwefelsäure getröpfelt wird. Es entseht ein flockiger Niederschlag, welcher sich nur schwierig mit Weingeist auswaschen lässt. Diese Verbindung ist vollkommen weiss, leicht pulverisirbar, und verbindet sich mit den Metalloxyden zu unlöslichen Verbindungen; nur die Salze des Kalis, Natrons und Ammoniaks lösen sich in Wasser. Nach *Mulder* besteht das halbschwefelsaure Proteïn aus:

$2\ (N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12},\ H\ O) + S\ O_3$.

Atomgewicht: H = 1 . 962. O = 100 . 1187.

100 Theile: N 15,02 C 51,87 H 6,78 O 22,06 $S\ O_3$ 4,25.

Gefunden: C 51,61 $S\ O_3$ 4,17.

§. 423. *Proteïnschwefelsäure.* Getrocknetes und gepulvertes Proteïn wird in Schwefelsäurehydrat nach und nach eingetragen. Das Proteïn quillt in derselben zu einer durchsichtigen Masse auf. Nach 24 Stunden wird dieselbe mit Wasser übergossen, die zusammengeschrumpfte Masse so lange mit Wasser ausgekocht, bis keine Reaction auf Baryt mehr beobachtet wird, und dann mit Weingeist behandelt und getrocknet. Wird feuchtes Proteïn mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so entsteht dieselbe Verbindung; nur findet kein Aufquellen statt, sondern es bildet sich sogleich die zusammengeschrumpfte Substanz.

Die Proteïnschwefelsäure erscheint in Gestalt einer blassgelben Masse, die sich schwer pulvern lässt. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, und zeigt keine saure Reaction. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, jedoch nicht mehr, als das reine Proteïn. Sie entspricht der Formel:

$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12} + S\ O_3$.

Atomgewicht: H = 1 . 483,15. O = 100 . 6030.

100 Theile: N 14,68 C 50,70 H 6,41 O 19,90 $S\ O_3$ 8,31.

Gefunden: N 15,05 C 50,49 H 6,93 O 18,74 $S\ O_3$ 8,34.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Aufblähen; wird sie mit Kalk und Wasser innig gemengt, so findet keine Entwicklung von Ammoniak statt; starke Säuren zersetzen die Proteïnschwefelsäure, wie das reine Proteïn.

Proteïnschwefelsaure Salze. In verdünnten Alkalien ist die Proteïnschwefelsäure mit Leichtigkeit löslich; die neutralen Lösungen geben mit Baryt- und Kalksalzen keinen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd werden durch proteïnschwefelsaures Kali gefällt.

Die Zusammensetzung der Proteïnschwefelsäure wurde von *Mulder* zur Atombestimmung des Proteïns benutzt. Er bestimmte die Quantität der Schwefelsäure, indem er die Säure durch Salpetersäure vollständig oxydirte. *Mulder* bereitete *proteïnschwefelsaures Silberoxyd* aus Albumin und Caseïn, und fand es gleich zusammengesetzt. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, und der Ueberschuss des Ammoniaks durch Verdunsten entfernt. Die Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und der erhaltene Niederschlag bei 130⁰ getrocknet. Das Salz fand *Mulder* zusammengesetzt aus:

$$Ag\,O + (N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{13})\,S\,O_3.$$

100 Theile: N 11,84 C 40,86 H 5,47 O 16,04 SO_3 6,70 Ag O 19,59.
Gefunden: C 45,96 H 5,27 Ag O 19,72.

Proteïnschwefelsaures Kupferoxyd. Wird eine Auflösung von proteïnschwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, so entsteht ein flockiger, zeisiggrüner, leicht aussüssbarer Niederschlag, welcher, bei 100⁰ getrocknet, folgende Zusammensetzung besitzt:

$$5\,Cu\,O + (N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12}) + 2\,S\,O_3 + 3\,H\,O.$$

100 Theile: N 9,47 C 32,71 H 4,54 O 16,05 SO_3 10,72 Cu O 26,51.
Gefunden: N 9,87 C 34,17 H 4,58 O 16,85 SO_3 11,68 Cu O 25,85.

Nach *Mulder* ist diese Verbindung ein basisches Doppelsalz mit Wasser:

$$= (2\,Cu\,O + N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12} + 2\,S\,O_3 + (3\,Cu\,O + S\,O_3) + 3\,H\,O.$$

Oder:

$$(N_5\,C_{40}\,H_{31}\,O_{12} + 2\,Cu\,O) + (S\,O_3 + 3\,Cu\,O) + S\,O_3 + 3\,H\,O.$$

Wird das Albumin der Eier mit wenig Wasser und dann mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren vermischt, so scheidet sich die das Eiweiss einschliessende Tela cellulosa ab, welche durch Filtriren getrennt, eine vollkommen klare Lösung von Albumin in Wasser gibt. Wird zu dieser Lösung Schwefelsäurehydrat gesetzt, so bildet sich, nach *Bruschauer*, sogleich ein weisser, flockiger Niederschlag. Wird hingegen das Eiweiss mit 2 Volumen, und die Schwefelsäure mit 4 Volumen Wasser vermischt, so entsteht erst nach längerer Zeit ein flockiger weisser Niederschlag, welcher nach sehr langem Auswaschen reines Proteïn oder Albumin hinterlässt. Dassselbe bestand, bei 130⁰ getrocknet, aus:

C 54,3 – 54,67 H 7,72 – 7,35 N 15,83 — 15,83 O 22,42.

§. 424. *Proteïn und Salpetersäure.* Wird zu einer alkalischen Lösung von Proteïn oder zu Albumin, welches mit Wasser vermischt ist, verdünnte Salpetersäure gesetzt, so entsteht ein

weisser Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser löst. Dieser Niederschlag ist nach *Berzelius* eine Verbindung von Proteïn mit Salpetersäure. Nach *Hruschauer* nimmt der Niederschlag, welcher in der wässerigen Lösung des Eiweisses durch Salpetersäure gebildet wird, nach öfterem Auswaschen mit Wasser eine Kleister-artige Beschaffenheit an, und löst sich zuletzt in Wasser jedoch nicht vollständig auf. Wird zu der klaren Lösung Salpetersäure gesetzt, so fallen gelbliche Flocken zu Boden, die bei längerer Berührung mit der Säure vollständig gelb werden (s. Zersetzungen 4), und sich in Essigsäure vollständig lösen. Enthält das über dem Niederschlag sich befindende Wasser nur wenig Salpetersäure, so tritt nach kurzer Zeit eine Zersetzung unter Schimmelbildung ein.

§. 425. *Proteïn und Phosphorsäure.* Geglühte oder Para-Phosphorsäure verhält sich zu Proteïn nach *Berzelius*, wie die Schwefelsäure. Nicht geglühte Phosphorsäure löst das Proteïn auf, auch wenn sie im Ueberschuss zugegen ist. Wird das Proteïn mit der concentrirten Säure übergossen, so gelatinirt es anfänglich, und löst sich dann in hinzugesetztem Wasser vollständig auf.

Proteïn und Kohlensäure. Frisch gefälltes Albumin oder Proteïn löst sich nach *Bird* in Kohlensäure-haltigem Wasser. Beim Erhitzen oder freiwilligen Verdunsten entweicht die Kohlensäure vollständig.

§. 426. *Proteïn und Essigsäure.* Zur Essigsäure verhält sich nach *Berzelius* das Proteïn, wie zur gewöhnlichen Phosphorsäure. Concentrirte Säure durchdringt dasselbe sogleich, und verwandelt es in eine farblose Gallerte. Aus der Lösung wird das Proteïn durch einen Ueberschuss von Essigsäure nicht wieder gefällt. Wird die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so überzieht sie sich mit einer Haut und wird gelatinös. Wird die Gallerte verdunstet, so entweicht die Essigsäure, und das Proteïn bleibt in Gestalt einer undurchsigen, in kaltem und warmem Wasser unlöslichen Masse zurück. Die Auflösung des Proteïns in Essigsäure benutzte *Mulder* zur Darstellung mehrerer Proteïnverbindungen. *Citronensäure* u. *Weinsäure* lösen ebenfalls das Proteïn.

Ueber das Verhalten des *Proteïns* zum *Eichengerbstoff* siehe diesen.

§. 427. *Proteïn und chlorige Säure. Proteïnchlorige Säure* $N_5 C_{40} H_{31} O_{12} + Chl O_3$. Wird Chlorgas in mit Wasser vermischtes Eiweiss, oder in aufgelöstes Caseïn oder in eine Auflösung von Fibrin in Ammoniak geleitet, so scheidet sich eine Verbindung von Proteïn mit chloriger Säure aus (S. 506), welche

sich mit den Basen verbindet, und von *Mulder Proteïn-chlorige Säure* genannt wurde. Der Niederschlag wird so lange mit Wasser gewaschen, bis Lakmus nicht mehr entfärbt wird, und dann bei 100⁰ getrocknet. Die getrocknete Proteïn-chlorige Säure erscheint in Gestalt eines strohgelben Pulvers, welches sich fettig anfühlt, wie die Proteïnschwefelsäure. Sie ist unlöslich in Weingeist und Aether, und fast unlöslich in Wasser (auch nach sehr langem Auswaschen mit Wasser, gibt das Aussüsswasser mit salpetersaurem Silberoxyd stets einen weissen Niederschlag). Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung ohne Färbung auf; wird die Lösung mit Wasser vermischt, so fallen weisse Flocken zu Boden *).

Wird die Proteïn-chlorige Säure auf einem Platinblech verbrannt, so bleibt kein Rückstand; sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gase. Der Geruch, welcher während des Verbrennens wahrgenommen wird, hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Safrans. Die Verbrennung geht nur langsam von statten. Mit *Salpetersäure* gibt sie nach einigen Tagen Xanthoproteïnsäure. *Chlorwasserstoffsäure* verwandelt sie nicht in Huminsäure; nach einigen Tagen erfolgt vollständige Lösung. Wird die Proteïnchlorige Säure in *Ammoniak* gelöst, so entwickelt sich reichlich Stickstoffgas. Wird die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und die heisse wässerige Lösung mit Weingeist vermischt, so fällt ein gelbes Pulver *(Tri-oxy-proteïn)* zu Boden; in der Lösung befindet sich Salmiak. Es verbindet sich demnach das Chlor der chlorigen Säure mit dem Ammoniak unter Abscheidung von Stickstoffgas zu Salmiak, und der Sauerstoff derselben mit dem Proteïn zu Oxyproteïn.

Proteïn-chlorigsaurer Baryt. In Barytwasser ist die Proteïnchlorige Säure löslich. Wird durch die Lösung ein Strom von Kohlensäure geleitet, dann erhitzt und filtrirt, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, aus welcher Weingeist eine neue Barytverbindung niederschlägt, während Chlorbaryum gelöst bleibt.

*) *Mulder* stellte die Proteïn-chlorige Säure aus Albumin 1 u. 2, aus Fibrin 3 u. 4, und aus Caseïn 5 u. 6 dar, und erhielt folgende Resultate:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	48,76	48,54	48,80	48,74	49,90	49,17	49,14
Wasserstoff	6,16	6,15	6,28	6,06	6,27	6,39	6,37
Sauerstoff	19,13	19,53	19,62				
Stickstoff	14,11	14,08	14,13				
Chlorige Säure	11,84	11,70	11,17				
	100,00	100,00	100,00.				

Das Barytsalz enthält, bei 130° getrocknet:

C 46,54 H 5,85 Ba O 11,51 Chl 1,70 (N u. O ?).

Die Lösung dieses Barytsalzes gibt mit salpetersaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd, so wie mit Eisenoxyd- und Bleioxydsalzen Niederschläge.

Das Kupfersalz enthält: C 48,94 H 6,33 Cu O 5,48 Chl 1,73 (N + O ?)

„ Eisensalz „ C 48,07 H 6,21 F_2O_3 2,37 Chl 1,76 (N + O ?)

§. 428. *Protein und Chlorwasserstoffsäure.* Mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet sich das Proteïn nach *Mulder* in mehreren Verhältnissen.

Halb chlorwasserstoffsaures Proteïn wird wie das halbschwefelsaure Proteïn erhalten. Die Verbindung ist im feuchten Zustande eine durchsichtige Gallerte, welche sich sehr schwierig mit Weingeist auswaschen lässt; aber es ist kaum möglich, sie nach dem Trocknen ganz weiss zu erhalten, wegen den S. 507 angeführten Zersetzungen, indem sich stets etwas Huminsäure bildet. Das halbchlorwasserstoffsaure Proteïn besteht nach *Mulder* aus:

2 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + Chl H + H O.

100 Theile:	N 15,08	C 52,09	H 6,81	O 22,14	Chl H 3,88.
Gefunden:		C 51,49	H 6,80		Chl H 3,80.

Mit den Metalloxyden bildet es unlösliche Verbindungen.

Einfach chlorwasserstoffsaures Proteïn. Diese Verbindung bildet sich wahrscheinlich, wenn Proteïn mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht wird. Es bildet sich eine Gallerte, welche sich nach und nach in der Flüssigkeit mit blauer Farbe auflöst. Wird die blaue Lösung mit Wasser vermischt, so fällt die Verbindung des Proteïns mit der Chlorwasserstoffsäure in Gestalt eines weissen Körpers zu Boden, welcher sich nach hinreichendem Auswaschen in reinem Wasser löst. Wird feuchtes Proteïn mit verdünnter Salzsäure übergossen, so entsteht die gleiche Verbindung, welche aus der blauen Lösung durch Wasser gefällt wird.

Anderthalb chlorwasserstoffsaures Proteïn. Diese Verbindung ist bereits §. 421 6. erwähnt worden.

Wird mit 2 Theilen Wasser vermischtes Eiweiss mit mässig verdünnter Salzsäure zusammengebracht, so bildet sich nach *Hruschauer* ein weisser Niederschlag, welcher sich nach wiederholtem Auswaschen in Wasser vollständig löst; nach einigen Tagen zeigen sich in dem über dem Niederschlag stehenden sauren Wasser Spuren der Zersetzung.

Geronnenes Albumin oder Proteïn löst sich nach einiger Zeit bei 30—40° in Wasser vollständig auf, wenn demselben nur

½ Tausendtheil Salzsäure zugefügt wird (man vergl. Pepsin und künstliche Verdauung).

§. 429. *Proteïn und Cyaneisenkalium.* Wird zu einer Auflösung des Proteïns in Essigsäure, oder einer andern aufgelösten Verbindung des Proteïns mit Säure eine Lösung von *einfach Cyaneisenkalium* gesetzt, so entsteht nach *Berzelius* ein weisser Niederschlag, welcher sich Anfangs wieder löst. Dieser Niederschlag ist in reinem Kali unter Bildung von Proteïnkali und einfach Cyaneisenkalium löslich. Wird er mit Eisenoxydsalzen übergossen, so entsteht ein Gemenge von Berlinerblau und einer Verbindung des Proteïns mit der Säure des Eisensalzes. Nach *Berzelius* ist dieser Niederschlag eine Verbindung von Cyanwasserstoffproteïn mit Cyaneisen; das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers oder des Albumins und verbindet sich mit der Säure; die Cyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit dem Albumin und mit dem Cyaneisen. Mit *anderthalb Cyaneisenkalium* entsteht ein citronengelber Niederschlag, welcher viel löslicher ist, als der vorhergehende; die Lösung fällt Eisenoxydulsalze in blauen, schleimigen Flocken; nach dem Trocknen gibt er ein gelbes Pulver. Vielleicht bestehen diese Verbindungen aus eisenblausaurem Proteïn $= Fe\ Cy,\ 2\ Cy\ H + Pr$ u. $Fe_2\ Cy_3,\ 3\ Cy\ H + Pr$.

§. 430. *Verhalten des Proteïns zu den Basen.* Das Proteïn besitzt schwache saure Eigenschaften, und verbindet sich mit den Basen zu löslichen und unlöslichen Verbindungen.

In verdünnten Alkalien und in Auflösungen von alkalischen Erden löst sich das Proteïn auf, und wird zu den Lösungen Weingeist gesetzt, so fällt die Verbindung des Proteïns mit den genannten Basen nieder. Die Verbindungen mit den *Erden* und *schweren Metalloxyden* sind unlöslich; nach *Mulder* (Bulletin des scieni nat. 1838, 111) werden sie erhalten, wenn zur Lösung des Proteïns in Essigsäure eine Lösung eines Metallsalzes gesetzt wird; diese Verbindungen sollen aus 10 At. Proteïn und 1 At. Metalloxyd bestehen. Ist die Essigsäure in sehr grossem Ueberschuss zugegen, so wird das Atomgewicht des Proteïns verdoppelt. Wird zu einer stark sauren Lösung des Proteïns in Essigsäure essigsaures Bleioxyd gesetzt, so besteht das Proteïn-Bleioxyd aus 20 At. Proteïn und 1 At. Bleioxyd. Wenn die *alkalische Lösung* des Proteïns so lange mit Essigsäure vermischt wird, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, und die filtrirte Lösung mit *essigsaurem* oder *salpetersaurem Bleioxyd* vermischt wird, so entseht Proteïnbleioxyd, welches 12,68 % Bleioxyd enthält; Bleiessig schlägt eine Verbindung nieder, deren Gehalt an Bleioxyd 30,63 % beträgt. Der Niederschlag, welchen *salpeter-*

saures Silberoxyd hervorbringt, enthält 12,6 % Silberoxyd. *Berzelius* (dessen Lehrbuch 9; 29) bemerkt jedoch, dass diese Verbindungen nicht neutral sein können, weil durch die Sättigung des Proteïnkalis mit einer Säure bis zur Fällung, die Kaliverbindung bis zum grössten Proteïngehalt gebracht werde. Das Nähere über das Verhalten der Basen zu den Proteïnverbindungen ist bei diesen mitgetheilt.

§. 431. *Verhalten des Proteïns zu den Salzen.* Dasselbe ist beim reinen Proteïn nicht bekannt. Die Untersuchungen beziehen sich auf Albumin, Fibrin, Caseïn etc., und da diese Stoffe einige Verschiedenheiten darbiethen, so sind diese Verhältnisse bei den genannten Verbindungen nachzusehen. Im Allgemeinen lässt sich angeben, dass das Proteïn die Salze zersetzt, und sich sowohl mit den Säuren, als mit den Basen derselben verbindet.

Verbindungen des Proteïns mit Schwefel und Phosphor.

§. 432. Zu den Verbindungen des Proteïns mit Schwefel und Phosphor werden die allgemeinen Stickstoff-haltigen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs gerechnet. Obgleich wie in §. 416 angegeben ist, in den verschiedenen hieher gehörigen Stoffen durch Entziehung von Schwefel und Phosphor ein und dieselbe Substanz, das Proteïn nämlich, erhalten werden kann, so ist es doch noch nicht mit Bestimmtheit entschieden, ob das Proteïn einfach mit den genannten Elementen verbunden, oder ob dasselbe nicht schon als ein Zersetzungsprodukt zu halten ist. Das Verhalten der in der Natur vorkommenden Proteïnverbindungen gegen Reagentien kommt jedoch so sehr mit dem des Proteïns überein, dass in chemischer Beziehung das letztere ohne Anstand als die Grundverbindung der erstern angesehen werden kann. Aus der Betrachtung der allgemeinen Stickstoff-freien Verbindungen hat sich ergeben, dass die meisten die vollkommen gleiche Zusammensetzung haben, und dass sie bei gleicher Behandlung sämmtlich in Traubenzucker übergeführt werden können. Diese Verbindungen kommen daher in ihren chemischen Verhältnissen ebenso sehr mit einander überein, als die verschiedenen Proteïnverbindungen; aber in physikalischer Hinsicht sind es verschiedene Stoffe, und ebenso, wie Dextrin, Gummi, Stärke, Rohrzucker etc. als verschiedene Substanzen zu betrachten sind, müssen Albumin, Legumin, Caseïn, Fibrin etc. als wesentlich verschiedene Körper angesehen werden. In der gleichen Zusammensetzung der Stickstoff-freien Verbindungen liegt die Ursache, dass dieselbe so leicht durch die Lebensthätigkeit

der Pflanzen in einander übergehen können, indem diese Uebergänge nur Formveränderungen berühren; die gleichen Veränderungen und Uebergänge beobachten wir auch bei den Proteïnverbindungen. Schon in den Pflanzen werden sie auf mannigfache Weise modificirt; gelangen sie in den lebenden thierischen Körper, so werden durch den Verdauungsprozess ihre physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger aufgehoben; treten sie zuletzt in das Blut, so besitzen sie stets dieselben Eigenschaften, und die Verschiedenheit der Verbindungen, welche zur Ernährung gedient, hat auf dieselben keinen Einfluss. Aus dem Blute ersetzen sich alle Stoffe, welche durch den Lebensprozess verbraucht wurden; die Form, welche die Substanzen annehmen, die sich aus dem Blute erzeugen, ist abhängig von den Zwecken, welche erreicht werden sollen.

§. 433. In der neuesten Zeit suchte *Liebig* den Beweis zu leisten, dass jeder Proteïnverbindung im thierischen Körper eine Pflanzenverbindung entspreche; er unterscheidet daher: Pflanzen- und Thiercaseïn, Pflanzen- und Thieralbumin, und Pflanzen- und Thierfibrin. *Mulder* hat jedoch gezeigt, dass die Proteïnverbindungen, welche im Thierreiche vorkommen, verschiedene Quantitäten Schwefel und Phosphor enthalten, wodurch nach seiner Ansicht die verschiedenen Eigenschaften derselben bedingt werden. Der verschiedene Schwefel- und Phosphorgehalt der Proteïnverbindungen des Pflanzenreichs ist bis jetzt noch nicht ermittelt, überhaupt die Identität der Pflanzen- und Thierverbindungen noch nicht bewiesen. Auch ist es klar, dass, wenn auch in der That eine solche Identität besteht, doch nicht angenommen werden kann, dass z. B. das Pflanzenfibrin bestimmt sei, das Thierfibrin etc. zu ersetzen. Um daher die Verwirrung in der Bezeichnung der Proteïnverbindungen des Pflanzenreichs nicht zoch zu vergrössern, habe ich vorgezogen, die ältern, besonders die von *Berzelius* eingeführten Namen beizubehalten.

Auf welche Weise der Schwefel und Phosphor mit dem Proteïn vereinigt ist, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit bestimmen. Aber mit Gewissheit lässt sich annehmen, dass sie nicht im oxydirten Zustande zugegen sind. Nach den Untersuchungen von *Mulder* ist die Zusammensetzung der Proteïnverbindungen, deren Schwefel- und Phosphorgehalt bis jetzt ermittelt wurde, folgende:

Krystallin	15	At.	Proteïn	+ S.
Caseïn	10	,,	,,	+ S.
Pflanzenleim	10	,,	,,	+ S_2.

Fibrin	10 At. Proteïn		$+ S Ph^1/_2$.
Eieralbumin	10 „	„	$+ S Ph^1/_2$.
Serumalbumin	10 „	„	$+ S_2Ph^1/_2$.

Diese Verbindungen kommen, mit Ausnahme des Pflanzenleims, alle im thierischen Körper vor, Zu den Verbindungen des Pflanzenreichs gehören, ausser dem Pflanzenleim, noch das Legumin, das Proteïn der Hefe, das Pflanzenalbumin, welches aber, wie es scheint, mit dem Thieralbumin identisch ist. Aus dem Umstande, dass das Serumalbumin 1 Atom Schwefel mehr enthält, als das Eieralbumin, und dennoch die Eigenschaften mit einander übereinkommen, möchte jedoch hervorgehen, dass der Schwefel und Phosphor auf die physicalischen Eigenschaften dieser Verbindungen nicht wesentlich influirt.

a. Proteïnverbindungen des Pflanzenreichs.

Legumin.

Pflanzencaseïn, *Pflanzenkässtoff (Liebig)*.
10 (N_{10} C_{40} H_{31} O_{12}) + S (?) *).
Braconnot: Mag. für Pharmaz. 18; 59.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 39; 129.
Varrentrapp und *Will:* ibid. 291.
Scherer: ibid. 40; 8.
Jones: ibid. 67.
Dumas und *Cahours:* Erdm. und March. Journal 28; 452.
Rochleder: Annal. der Pharmaz. 46; 155.

§. 434. *Vorkommen.* Das Legumin ist neben Stärke der Hauptbestandtheil der Hülsenfrüchte, der Bohnen, Linsen und

*) Das Legumin wurde von *Scherer*, *Jones*, *Varrentrapp*, *Dumas* u. *Cahours*, und zuletzt von *Rochleder* analysirt. Das von *Scherer*, *Jones* u. *Rochleder* analysirte Legumin war aus Bohnen und Erbsen dargestellt. Folgendes sind die Resultate:

	Scherer.	*Jones.*	*Rochleder.*		*Varrentrapp.*
Kohlenstoff	54,14	55,05	51,15	52,99	51,41
Wasserstoff	7,16	7,59	6,49	6,99	
Sauerstoff u. Schwefel	22,03	21,47	28,35	14,81	14,48
Stickstoff	15,67	15,89	14,01	25,21	
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist nach sämmtlichen Analysen wie im Proteïn, nämlich wie 4 : 1. Wird das Legumin in Kali gelöst, so schlägt Essigsäure aus der Lösung, wie *Rochleder* gezeigt hat,

Erbsen (*Braconnot*), und findet sich nach *Liebig* in den Oel-gebenden Samen gemeinschaftlich mit Pflanzenalbumin (man sehe jedoch die untenstehende Note), und zwar nach *Liebig* gebunden an ein Alkali. Es hinterlässt nach dem Verbrennen eine stark alkalische Asche, welche viel Kali, zum Theil vereinigt mit Phosphorsäure, enthält. (Man sehe die Aschenanalysen der Hülsenfrüchte von *Fresenius* und *Will* S. 493.)

§. 435. *Darstellung aus den Hülsenfrüchten* 1). Nach *Braconnot* wird das Legumin auf folgende Weise gewonnen: Durch Maceration mit warmem Wasser erweichte Erbsen oder Bohnen werden mit destillirtem Wasser zu einem Brei zerrieben;

Proteïn nieder. Derselbe glaubt, das im Legumin die Proteïnverbindung mit einem andern Stoff verbunden sei, der durch Behandlung mit Kali oder Ammoniak getrennt werde, worin er nicht löslich ist. Dieser in Kali unlösliche Stoff ist nach dem Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Weingeist und Aether ein braungelbes Pulver, welches beim Verbrennen einen Geruch nach Horn verbreitet. Ganz andere Resultate erhielten *Dumas* und *Cahours*. Sie untersuchten das Legumin der Erbsen, Linsen und Bohnen, und erhielten folgende Resultate:

	Erbsen.	Linsen.	Bohnen.	
Kohlenstoff	50,53	50,46	50,69	$= N_{7,5}\ C_{48}\ H_{37}\ O_{17}$.
Wasserstoff	6,91	6,65	6,81	
Sauerstoff u. Schwefel	24,41	24,70	24,92	
Stickstoff	18,55	18,19	17,58	
	100,00	100,00	100,00.	

Das Verhältniss vom Kohlenstoff zum Stickstoff ist nach diesen Analysen nicht wie im Proteïn. Demnach wäre das Legumin keine Proteïnverbindung, oder ein Gemenge von Proteïn mit einer Stickstoff-reichen Substanz. Sie untersuchten ferner das Legumin der süssen Mandeln 1, der Pflaumenkerne 2, der Aprikosenkerne 3, des weissen Senfs 4, und der Haselnüsse 5.

	1.	1.	1.	2.	3.	4.	5.
C	50,94	50,93	50,80	50,93	50,72	50,83	50,73
H	6,72	6,70	6,71	6,73	6,65	6,72	6,95
O + S	23,41	23,60	23,69	23,70	23,85	23,87	23,56
N	18,93	18,77	18,80	18,64	18,78	18,58	18,76
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dumas und *Cahours* halten das Legumin für keine Proteïnverbindung; *Rochleder* hat aber, wie oben angegeben ist, Proteïn auf die gewöhnliche Weise aus dem Legumin erhalten. Nach *Mulder* ist das Legumin aus Erbsen und Mandeln frei von Schwefel. Es ist jedoch wahrscheinlich die Stickstoff-haltige Verbindung der Oel-gebenden Samen eine vom Legumin verschiedene Substanz.

derselbe wird auf einem Haarsieb mit Wasser gewaschen, und die durchs Sieb gegangene Flüssigkeit von der abgesetzten Stärke getrennt. Aus der Lösung wird das Legumin mit Salpetersäure gefällt, das anhängende Chlorophyll durch kochenden Weingeist entfernt, darauf in schwach Ammoniak-haltigem Wasser gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt, und das Legumin durch Weingeist präcipirt. 2) Nach *Liebig* werden die aufgequollenen und weich gewordenen Hülsenfrüchte zu einem Brei zerrieben. Derselbe wird mit dem 6fachen Volumen Wasser verdünnt, und das Ganze auf ein feines Sieb gebracht. Nachdem sich das Stärkmehl abgesetzt, wird aus der Lösung das Legumin durch Essigsäure gefällt, und dasselbe durch Auskochen mit Weingeist und Aether gereinigt.

Aus den Oel-gebenden Samen. 1) Eine Emulsion von öligen Samen wird mit Weingeist-freiem Aether geschüttelt. In der Ruhe bilden sich 2 Schichten. Die obere ist eine Auflösung von Oel in Aether, und die untere eine Auflösung von Pflanzenalbumin und Legumin. Diese untere Schicht wird bis zum Kochen erhitzt, wodurch das Pflanzenalbumin zum Gerinnen kommt, während das Legumin gelöst bleibt, und durch Essigsäure gefällt wird. 2) *Dumas* und *Cahours* maceriren die durch Pressen vom Oel befreiten Mandeln mit kaltem Wasser, und schlagen aus der filtrirten Flüssigkeit das Legumin durch Essigsäure nieder, welches nach dem Trocknen durch Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt wird.

§. 436. *Eigenschaften.* Das Legumin besitzt im getrockneten Zustande eine gelbliche Farbe, und lässt sich zu einem gelblichweissen Pulver zerreiben. In kaltem Wasser ist es löslich, und die Lösung gerinnt nach *Liebig* nicht beim Erhitzen. (Nach *Dumas* löst sich das Legumin in grosser Menge in kaltem Wasser, und die Lösung gerinnt beim Erhitzen wie Albumin. Das nach *Dumas* Methode dargestellte Legumin aus den Mandeln, muss jedoch, wenn das Auspressen des Oels bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde, Albumin enthalten.) In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich. Die wässerige Lösung, wie sie aus den Hülsenfrüchten erhalten wird, ist unklar, wie Milch; diese Trübung rührt zum Theil von einer fettigen Substanz, zum Theil auch von einer fortwährenden Ausscheidung von Legumin her. Durch einige Tropfen Ammoniak wird die Flüssigkeit klar (die Ausscheidung erfolgt durch Bildung von Milchsäure). Wird die wässerige Lösung in der Wärme verdunstet, so bildet sich auf der Oberfläche eine Haut, wie bei der thierischen Milch (*Liebig*).

Wird zu einer concentrirten Auflösung von Legumin Lab gesetzt, so schlägt sich dasselbe nach 24 Stunden nach *Dumas* u. *Cahours* vollständig nieder. Das in Fäulniss übergegangene Legumin lässt sich nach *Liebig* von gewöhnlichem Käse nicht unterscheiden.

§. 437. *Verhalten des Legumins zu den Säuren.* 1) Mit *concentrirter Salpetersäure* zusammengebracht, bildet das Legumin dieselben Zersetzungsprodukte, wie das Proteïn. Ebenso löst es sich in concentrirter *Salzsäure* bei Zutritt der Luft mit schöner blauer Farbe auf. Verdünnte Salpetersäure fällt das Legumin.

2) Wird Legumin durch eine geringe Menge *Schwefelsäure* gefällt, so reagirt die überstehende Flüssigkeit nicht sauer. Das schwefelsaure Legumin gleicht der gekochten Stärke. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt *(Braconnot)*. Nach *Jones* enthält das durch Schwefelsäure gefällte Legumin keine Schwefelsäure.

Concentrirte *Mineralsäuren* lösen das Legumin auf. Wird es im gepulverten Zustande mit concentrirter *Salzsäure* behandelt, so entsteht eine sehr dicke, zähe, durchsichtige Lösung. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt salzsaures Legumin nieder. Ebenso verhält sich concentrirte Schwefelsäure.

3) Gewöhnliche *Phosphorsäure* fällt nach *Dumas* u. *Cahours* das Legumin.

4) Wird concentrirte *Essigsäure* mit Legumin zusammengebracht, so bläht es sich zu einer halbdurchscheinenden Masse auf, welche sich vollständig in kochendem Wasser löst. Nach dem Verdunsten bleibt reines Legumin zurück. Verdünnte Essigsäure schlägt das Legumin aus seiner wässerigen Lösung augenblicklich nieder. Der Niederschlag löst sich nach *Liebig* in verdünnter Essigsäure nicht auf; nach *Cahours* und *Dumas* hingegen wird derselbe gelöst.

Kleesäure, *Aepfelsäure*, *Citronensäure* lösen das Legumin zu einer dicken, schleimigen Flüssigkeit auf. In diesen Lösungen geben Gerbstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure einen weissen Niederschlag; ebenso alle Metallsalze, deren Säure eine Mineralsäure ist *(Braconnot)*.

§. 438. *Verhalten des Legumins zu den Basen.* Das Legumin verdankt seine Löslichkeit in Wasser seiner Verbindung mit Basen. Desshalb löst sich das durch Säure gefällte Legumin in *Ammoniak* und in *verdünnten Alkalien* wieder auf. Nach *Rochleder* röthet reines Legumin schwach das Lakmuspapier. Wird eine Lösung von Legumin mit concentrirter Kalilauge gekocht, so

zersetzt es sich, wie das Proteïn, unter Entwicklung von Ammoniak; verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus der alkalischen Lösung reichlich Schwefelwasserstoff (s. die Note S. 518). *Kohlensaure Alkalien* lösen ebenfalls das Legumin sehr reichlich auf. Mit *Kalk* und *Baryt* gibt es unlösliche Verbindungen. Kalkwasser bildet damit eine dicke, schleimige, schäumende Flüssigkeit; wird dieselbe gekocht, so entsteht ein Coagulum, in welchem Salpetersäure nur einen geringen Niederschlag hervorbringt. Barytwasser verhält sich ebenso (*Braconnnt*). Gegen *Erd-* und *Metallsalze* verhält es sich wie Caseïn (s. dieses). Essigsaures Bleioxyd, essigsaurer Baryt und Weingeist geben mit der Lösung des Legumins in organischen Säuren keinen Niederschlag.

Nach *Liebig* verhält sich das Legumin ganz wie das Caseïn der Milch. Bleibt die Lösung des Legumins in dem Zustande, wie sie aus Bohnen, Erbsen oder Linsen erhalten wird, 24 Stunden lang stehen, so bildet sich ein Gallert-artiger, dem Käse sehr ähnlicher Niederschlag, über welchem sich eine klare, grünlich-gelb gefärbte Flüssigkeit befindet von saurer Reaction (Milchsäure). Dieser Niederschlag ist nach *Liebig* milchsaures Legumin; er ist in Ammoniak und Alkalien leicht löslich, und gibt an Weingeist oder Aether ein grün gefärbtes Fett ab. Wird nach den Angaben von *Eichhof* Legumin mit Wasser übergossen, in welchem kohlensaurer Kalk durch Vermittlung von freier Kohlensäure gelöst ist, so erhärtet es, und verliert grösstentheils seine Löslichkeit in kohlensaurem Kali. Hieraus erklärt sich, warum die Hülsenfrüchte in Kalk-haltigem Brunnenwasser nicht weich gekocht werden können.

Das Legumin besitzt in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit, Zucker in Gährung zu versetzen, wenn es, sich selbst überlassen, anfängt zu faulen. *Liebig* vermuthet, dass Traubensaft und andere Pflanzensäfte, die beim Kochen und Abdampfen nur wenig Albumin abscheiden, Legumin in gelöstem Zustande enthalten, welches in Weinsäure leicht löslich ist, und er glaubt, dass es der Gegenwart der Weinsäure zuzuschreiben sei, dass der Zucker in Kohlensäure und Weingeist und nicht in Milchsäure und Schleim zerfalle.

Emulsin.

Synaptas.

100 Theile:	N 18,91	C 49,02	H 7,71	O 24,27	gefunden
	N 18,74	C 48,55	H 7,67	O 25,02	*Richardson.*

Robiquet: Erdm. Journal 14; 309.

§. 439. *Vorkommen und Darstellung.* Werden die Oel-gebenden Samen, wie Mandeln, Aprikosenkerne, Nüsse etc. mit Wasser gestossen, so bildet sich eine milchige Flüssigkeit, welche viele Aehnlichkeit mit der thierischen Milch hat, und *Emulsion* genannt wird. Diese Samenmilch ist ein inniges Gemenge von Oel, Legumin, Albumin und Wasser,

und enthält ausserdem noch einen eigenthümlichen Stoff, welchen *Robiquet Synaptas* genannt hat, und welchem die Fähigkeit zukommt, das Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zersetzen (Bittermandelölgährung §. 186). *Robiquet* gibt zur Darstellung des reinen Emulsins folgende Vorschrift. Süsse, gestossene Mandeln werden so vollständig als möglich durch Auspressen in der Kälte von dem fetten Oele befreit, und mit dem doppelten Gewichte Wasser angerührt. Das Gemenge wird nach zweistündiger Maceration ausgepresst und die Flüssigkeit filtrirt. Aus der klaren Lösung wird das Albumin, Legumin und das Gummi durch Essigsäure und essigsaures Bleioxyd gefällt, und aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff so schnell als möglich entfernt. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff unter der Luftpumpe hinweggeschafft ist, wird das Emulsin durch Weingeist präcipitirt, welcher den vorhandenen Zucker aufgelöst erhält. (Die Samenmilch gerinnt nach längerem Stehen, indem sich Albumin, Legumin und Oel ausscheiden. Die von der geronnenen Masse getrennte Flüssigkeit wird nach 24 Stunden sauer, und es setzt sich ein blendend weisses Coagulum ab.)

§. 440. *Eigenschaften.* Das mit Weingeist ausgewaschene und getrocknete Emulsin ist gelblich-weiss, brüchig und glänzend. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; in Weingeist ist es fast unlöslich. Bei 60° geht es in den geronnenen Zustand über, und ist dann in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung gibt weder mit Säuren noch mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag; dagegen wird sie durch Gerbstoff gefällt.

§. 441. *Zersetzungen.* Die wässerige Lösung des Emulsins zersetzt sich bald bei Zutritt der Luft; es entwickelt sich ein unangenehmer Geruch; zugleich entsteht ein weisser, reichlicher Niederschlag. Bei der trockenen Destillation gibt es die gewöhnlichen Produkte Stickstoff-haltiger Substanzen.

Jodtinctur bewirkt in der Lösung des Emulsins eine sehr intensive rosenrothe Färbung, ohne Bildung eines Niederschlags.

Pollenin.

§. 442. Der Staub, welchen die Staubbeutel, wenn sie auseinanderplatzen, auf die Narbe der jungen Frucht streuen, wird Pollen genannt. Wird der Pollen verschiedener Pflanzen, z. B. der sogenannte Bärlapsamen (Semen Lycopodii), nach *Buckholz* und *John*, mit Wasser, Weingeist und zuletzt mit einer Kalilauge behandelt, so bleiben ungefähr 89,5 % *Pollenin* zurück. Diess ist in Wasser, Weingeist, wässerigen Säuren und Alkalien unlöslich, lässt sich leicht entzünden; im feuchten Zustande geht es an der Luft in Fäulniss über, und nimmt den Geruch nach altem Käse an. Bei der trockenen Destillation gibt es Ammoniak. *Raspail* hält das Pollenin für eine Kleber-artige Substanz. Nach einer

Analyse von *Macaire-Princep* besteht das Pollenin des Lycopodiums aus: C 50,20 H 8,6 O + N 39,2, und das der Ceder aus: C 40,00 H 11,7 O + N 48,3. Mit Salpetersäure behandelt, bildet das Pollenin Kleesäure und eine bittere Substanz (Xanthoproteïnsäure ?).

Pflanzenleim.

Kleber, *Gluten*, *Gliadin*.

10 $(N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}) + S_2$ *).

100 Theile: N 15,90 C 54,89 H 6,94 O 21,55 S 0,72.

Einhof: Gehlen's Journal 5; 131, und 6; 180.

Taddei: Schweigger's Journal 29; 514.

Berzelius: Pogg. Annal. 10; 247, und dessen Lehrbuch 6; 447.

Liebig: Annal. der Pharmaz. 39; 146.

Dumas und *Cahours:* Erdm. und March. Journal 28; 427.

Heldt: Annal. der Pharmaz. 45; 198.

Mulder: Erdm. und March. Journal 32; 176.

§. 443. *Vorkommen.* Wie in den Hülsenfrüchten das Legumin gemeinschaftlich mit Stärke sich vorfindet; ebenso enthalten die Samen der Getreidearten neben Stärke den sogenannten ro-

*) Der Pflanzenleim war der Gegenstand mehrere Untersuchungen. *Beccaria* zeigte zuerst, dass wenn aus dem Mehl der Getreidearten das Stärkmehl durch kaltes Wasser auf einem Sieb entfernt wird, ein Stickstoff-haltiger klebriger Stoff zurückbleibt, welcher von *Einhof*, *Taddei* und *Berzelius* als ein Gemenge verschiedener Stoffe erkannt wurde. Nach *Berzelius* besteht der von *Beccaria* dargestellte Stoff, welcher von mehreren Chemikern roher Kleber genannt wird, hauptsächlich aus Pflanzenalbumin und Pflanzenleim. *L. Gmelin* versteht unter reinem Kleber das Pflanzenalbumin von *Berzelius*, welches auch den Namen *Zymon* erhalten hat, weil ihm besonders die Eigenschaft zukommen soll, den Traubenzucker in Gährung zu versetzen. Analysirt wurde der Pflanzenleim von *Jones*, *Marcet*, *Boussingault* und *Mulder*. Zu den Analysen 1 und 2 dient mit Aether gereinigter und zu 3 roher Pflanzenleim *(Jones)*, zu 5 wurde der rohe, aus Weizenkleber durch Auskochen desselben mit Weingeist und Fällung aus der weingeistigen Lösung durch Wasser erhaltene Pflanzenleim benutzt, und zu 6 diente Leim, welcher in Essigsäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak wieder gefällt war *(Boussingault)*. Die Analyse 4 ist von *Marcet*.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	55,22	56,80	58,47	56,7	53,5	54,2
H	7,42	7,60	7,65	7,8	7,0	7,5
O + S	21,38			22,0	24,5	24,4
N	15,98			14,5	15,0	13,9
	100,00			100,0	100,0	100,0.

hen Kleber, welcher aus Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss besteht. Die Quantität der Stickstoff-haltigen Verbindungen in den verschiedenen Getreidearten ist jedoch, wie aus der folgenden Uebersicht hervorgeht, sehr verschieden.

	Amylum.	Proteïnverbindung.
Sommerweizen	70	24
Winterweizen	77	19
Gerste	79	6
Roggen	61	8
Hafer	59	6
Reis	85	3,6

Ausser Schwefel enthält der Pflanzenleim noch Phosphorsaure Salze (man sehe die Aschenanalyse der Getreidearten S. 495).

§. 444. *Darstellung.* Mit Wasser zu einem Teig angemachtes Weizenmehl wird in einem leinenen Tuch so lange geknetet, als dieses Stärkmehl aufnimmt. Zuletzt bleibt im Tuche eine graue, elastische, Geschmack-lose Masse — *Beccaria's* Gluten — zurück, gemengt mit etwas Kleie und kleinen Antheilen Stärke (ein Theil findet sich auch in Wasser gelöst, so wie mechanisch der abgesetzten Stärke beigemengt). Die erhaltene Masse wird so lange mit kochendem Weingeist behandelt, als sich nach dem Erkalten aus der weingeistigen Lösung noch Flocken von Pflanzenleim ausscheiden. Die weingeistigen Lösungen werden mit Wasser vermischt, und der Weingeist abdestillirt. Der abgeschiedene Leim wird abermals in kochendem Weingeist gelöst; die Flocken, welche sich nach dem Erkalten abscheiden, werden mit Aether einigemal ausgezogen und dann getrocknet. (Nach *Berzelius* und *Saussure* enthält der Pflanzenleim noch einen eigenthümlichen Stoff, welchen *Saussure Mucin* genannt hat.)

§. 445. *Eigenschaften.* Im frischen, feuchten Zustande ist der Pflanzenleim von blassgelber Farbe, lässt sich zwischen den

---

Mulder, welcher auch den Schwefelgehalt bestimmte, erhielt folgende Resultate:

Kohlenstoff	54,93	54,75
Wasserstoff	7,11	6,99
Sauerstoff	21,68	21,93
Stickstoff	15,71	15,71
Schwefel	0,57	0,62
	100,00	100,00.

Nach *Liebig* ist der Pflanzenleim eine Verbindung von Legumin (Pflanzencaseïn) mit einer organischen Säure.

Fingern ausziehen, ist klebrig, geschmacklos, und von eigenthümlichem Geruch; er ist die Ursache, dass Mehl, mit kaltem Wasser angerührt, einen Teig bildet. Im getrockneten Zustande ist es gelblich, durchscheinend, Horn-artig und zerreiblich. In Wasser ist er unlöslich; er löst sich aber in kochendem Weingeist mit gelber Farbe auf; nach dem Erkalten scheidet sich ein grosser Theil wieder in Flocken aus. Wird die weingeistige Lösung verdunstet, so bleibt der Pflanzenleim als gelber, durchsichtiger Firniss zurück (kalter Weingeist gibt mit Pflanzenleim eine milchige Flüssigkeit, unter Abscheidung von Mucin, welches als ein schleimiger Körper zurückbleibt. *Berzelius*). In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist der Pflanzenleim unlöslich.

§. 446. *Zersetzungen.* 1) Wird der Pflanzenleim im feuchten Zustande längere Zeit stehen gelassen, so geht er in Fäulniss über, unter Bildung ammoniakalischer Produkte, essigsauren und phosphorsauren Ammoniaks. Dabei entweicht Wasserstoffgas, Kohlensäuregas (nach *Saussure* entwickeln 100 Gran frischer Pflanzenleim in 5 Wochen 2807 C.C. Gas, welches aus $^1/_4$ Wasserstoffgas und $^3/_4$ Kohlensäuregas besteht) und etwas Schwefelwasserstoffgas. In einer gewissen Periode der Zersetzung wird der Geruch nach Käsoxyd deutlich beobachtet; der Pflanzenleim nimmt eine dunkle Farbe an, und löst sich zuletzt beinahe ganz in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer, und gibt mit Chlor, unorganischen Säuren, Sublimat und Gerbstoff Niederschläge.

2) Bei der trockenen Destillation gibt er die gewöhnlichen Produkte Stickstoff-haltiger Körper.

3) Salpetersäure zersetzt den Leim, wie das Proteïn, unter Bildung von Xanthoproteïnsäure etc.

§. 447. *Verhalten des Pflanzenleims zu den Säuren.* Wird der Pflanzenleim mit einer verdünnten unorganischen Säure übergossen, so verbindet er sich damit, ohne sich jedoch in der sauren Flüssigkeit zu lösen. Wird aber die überschüssige Säure vollständig entfernt, so erfolgt die Lösung gerade wie beim Proteïn (jedoch unter Abscheidung von Mucin).

Der *schwefelsaure Pflanzenleim* ist in reinem Wasser schwierig löslich; leicht löslich hingegen die *salpetersaure* und *salzsaure Verbindung*. *Phosphorsäure* wirkt nicht auflösender, als die übrigen Mineralsäuren. Wird der Pflanzenleim mit *Essigsäure* übergossen, so quillt er auf, verliert seine gelbe Farbe, und es entsteht eine halbflüssige Masse, welche sich in reinem Wasser löst (ist Mucin vorhanden, so bleibt dasselbe ungelöst. Wird der

rohe Kleber in Essigsäure gelöst, so entsteht eine trübe, schleimige Lösung, aus der durch reines und kohlensaures Ammoniak, noch ehe die Essigsäure gesättigt ist, das Aufgelöste in Gestalt einer weissen, nicht klebenden, in langen Faden ausziehbaren Masse gefällt wird; diese enthält noch eine Vogelleim-artige Substanz beigemengt, welche durch Aether hinweggenommen werden kann. *Liebig*). Wird die vom Mucin getrennte Lösung des Pflanzenleims in Essigsäure langsam verdunstet, so bleibt ein farbloser, durchsichtiger Firniss zurück. Wird die Essigsäure genau mit Ammoniak gesättigt, so wird der Pflanzenleim gefällt. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bewirken in der essigsauren Lösung Niederschläge.

§. 448. *Verhalten des Pflanzenleims zu den Basen. Verdünnte reine Kalilösung* löst den Kleber auf; es entsteht zuerst eine schleimige Masse unter Abscheidung von Mucin. Ist die Kalilösung vollständig mit Pflanzenleim gesättigt, so verliert das Kali seine alkalische Reaction. Wird die Lösung des Pflanzenleims in *Ammoniak* erhitzt, und zu derselben tropfenweise Essigsäure gesetzt, so entsteht ein dickes, weisses Coagulum, ähnlich gekochtem Käse oder geronnenem Eiweiss. Dieses Coagulum enthält nach *Liebig* Ammoniak, was ihm durch Kochen mit verdünnter Essigsäure entzogen werden kann; dasselbe entweicht auch beim Auswaschen mit Wasser und Trocknen an der Luft.

Mit den *Erden* und *schweren Metalloxyden* gibt der Pflanzenleim unlösliche Verbindungen, welche durch Fällen der Erd- und Metallsalze mittelst Kleberkali erhalten werden.

Gegen *Sublimat* scheint sich Pflanzenleim zu verhalten wie Albumin (s. dieses); derselbe dient als Gegenmittel bei Sublimatvergiftung. Die essigsaure Lösung desselben gibt weder mit Bleizuckerlösung, noch mit Bleiessig einen Niederschlag.

Wird *Roggenmehl* mit Weingeist behandelt, so entsteht nach *Heldt* eine braungelbe Lösung, welche sich beim Erkalten stark trübt. Wird die klar filtrirte weingeistige Lösung verdunstet, so bleibt eine klebrige, Harz-ähnliche Masse von gelbbrauner Farbe zurück. Durch Behandlung mit Wasser und Aether wird dieselbe von Zucker und Fett befreit. Die so erhaltene Substanz lässt sich zwischen den Fingern kneten, sie wird nach dem Trocknen dunkelbraun, Horn-artig, glänzend im Bruch und schwer pulverisirbar. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, kochendes löst eine kleine Menge davon auf. In kochendem Weingeist ist sie leicht löslich; Wasser schlägt sie wieder nieder.

Salpetersäure oxydirt diese Verbindung unter Entwicklung von Stickoxyd; es bildet sich eine fette, gelbe Flüssigkeit, welche ganz den Geruch der geschmolzenen Butter hat; und durch einen Ueberschuss

von Kali eine dunkelrothbraune Farbe annimmt. Bei weniger Kali wird ein gelatinöser, brauner Körper gefällt, der eine Seifen-artige Verbindung zu sein scheint.

Concentrirte Salpetersäure löst diese Substanz mit purpurrother Farbe auf. Die Flüssigkeit wird beim Erkalten undurchsichtig und dunkelroth.

Verdünnte Säuren und Essigsäure lösen die Verbindung in der Siedhitze fast vollständig auf, wenn sie im Ueberschuss angewandt werden. Während des Erkaltens wird der grösste Theil wieder flockig ausgeschieden. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird der Körper durch Alkalien wieder gefällt; ebenso durch Cyaneisenkalium und durch Zusatz von Wasser.

Die Verbindung röthet schwach Lakmus, und löst sich in einem Ueberschuss von *reinem Kali* in der Wärme unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak auf. Mit der alkalischen Lösung gibt Bleisalz einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Ammoniak löst den Körper leicht in der Wärme zu einer schäumenden Flüssigkeit auf. Wird der Lösung mit Essigsäure gesättigt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher beim Kochen gerinnt. Die weingeistige Lösung gibt mit *Bleizucker* und *Sublimat* weisse Niederschläge.

Heldt fand die Verbindung zusammengesetzt aus:

N 15,83 C 56,38 H 7,87 O + S 19,92.

N 15,83 C 56,15 H 8,06 O + S 19,96.

Dieselbe ist jedenfalls eine Proteïnverbindung, und kommt am meisten mit dem Pflanzenleim überein.

Dumas und *Cahours* nennen *Glutin* den Bestandtheil des rohen Klebers (*Beccaria's* Gluten), welcher sich in kochendem Weingeist löst, sich nach dem Erkalten nicht wieder abscheidet, in concentrirter Lösung aber in der Kälte die Flüssigkeit zum gelatiniren bringt. Durch Aether wird ihm das anhängende Fett entzogen. In concentrirter Salzsäure löst er sich mit violettblauer Farbe auf. Dieses Glutin ist wahrscheinlich dieselbe Substanz, welche *Heldt* untersuchte. *Dumas* und *Cahours* fanden sie zusammengesetzt aus:

N 15,94 C 53,05 H 7,17 O + S 23,84.

Mucin.

Nach *Saussure* (Biblioth. univers. 1833. Juli. 200) enthält der rohe Kleber ungefähr 1 % Mucin. Wird der rohe Kleber mit Weingeist ausgekocht, und aus der weingeistigen Lösung durch Wasser der Pflanzenleim gefällt, so bleibt das Mucin in der wässerigen Flüssigkeit, und nach dem Verdunsten als durchsichtige Masse zurück. Nach *Berzelius* (dessen Lehrbuch 6; 454) wird das Mucin erhalten, wenn Mucin-haltiger Pflanzenleim mit Essigsäure übergossen und nach vollständiger Aufquellung mit kaltem Weingeist vermischt wird, welcher den essigsauren

Pflanzenleim löst. Das ungelöste Mucin wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

100 Theile Wasser lösen nach *Saussure* 4 Theile Mucin auf. Die wässerige Lösung geht schnell in Fäulniss über. In seinen Verhältnissen kommt es ganz mit den Proteïnverbindungen überein. In Alkalien ist es leicht löslich. Die wässerige Lösung des Mucins gibt mit Eichengerbstoff und schwefelsaurem Eisenoxyd einen Niederschlag; Sublimat, Bleizucker und Bleiessig bewirken keine Fällung. Das Mucin besitzt die Eigenschaft, die Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln in einem höherem Grade, als der Pflanzenleim. (Nach *Saussure* bilden 50 Theile Pflanzenleim von 100 Theilen Stärke in 10 Stunden bei 50—70° 6 Theile Dextrin und 1¾ Theil Zucker, während die gleiche Menge Mucin 15 Theile Dextrin und 22 Theile Zucker bilden.)

Pflanzenalbumin.

Pflanzeneiweiss.

10 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + S Ph (?).

100 Theile: N 15,84 C 54,70 H 6,92 O 21,47.

Berzelius: Pogg. Annal. 10; 247.

L. Gmelin: Dessen Handbuch der Chemie 2; 1049.

Liebig: Annal. der Pharmaz. 39; 145.

Dumas u. *Cahours:* Erdm. und March. Journal 28; 415.

§. 449. *Vorkommen.* Alle Pflanzensäfte enthalten Albumin aufgelöst; werden dieselben bis zum Kochen erhitzt, so gerinnt dasselbe, und scheidet sich in Flocken aus. Werden die Samen der Getreidearten im aufgequollenen Zustande so lange mit Wasser geknetet, bis dasselbe nicht mehr milchig erscheint, so enthält das Wasser, nachdem sich die Stärke abgesetzt, ebenfalls aufgelöstes Albumin. Der rohe Kleber (*Beccaria's* Gluten), welcher zurückbleibt, gibt an kochendem Weingeist den Pflanzenleim ab, während der grösste Theil ungelöst bleibt. Dieser in Weingeist unlösliche Theil (*Gmelin's Kleber*) ist nach *Berzelius* coagulirtes Albumin, und nach *Liebig*, *Dumas* und *Cahours* Pflanzenfibrin. Das Pflanzenalbumin findet sich reichlich in den Oelgebenden Samen (s. Legumin; Darstellung 2). Nach *Scherer* soll das lösliche Albumin eine alkalische Asche hinterlassen, während die Asche des coagulirten (*Liebigs* Pflanzenfibrin) nicht alkalisch sei. (Man vergleiche jedoch: Thieralbumin; ferner die Aschenanalysen S. 495 *).

*) Das *lösliche Pflanzenalbumin* wurde von *Jones*, *Varrentrapp* und *Will*, und von *Dumas* und *Cahours* analysirt. *Jones* benutzte zur Analyse 1 Albumin

§. 450. *Darstellung.* Das lösliche Pflanzenalbumin kommt in allen Verhältnissen mit dem thierischen Eiweiss überein; wesshalb auf das letztere verwiesen wird. Um das coagulirte Pflanzeneiweiss zu erhalten, wird Weizenmehl so lange mit destillirtem Wasser behandelt, bis das Stärkmehl entfernt ist. Dem Rückstand wird der Pflanzenleim durch kochenden Weingeist entzogen. Wird der rohe Kleber mit verdünntem Ammoniak zusammengerieben, so löst sich der Pflanzenleim auf, während das Albumin zurückbleibt (*Liebig*). Das so erhaltene Albumin enthält noch kleine Mengen Stärke und Kleie. Im reinen Zustande wird es nach *Liebig* (organ. Chemie 718) gewonnen, wenn die aufgequollenen ganzen Weizenkörner in leinenen Säcken so lange mit Wasser geknetet werden, bis sämmtliches Stärkmehl entfernt ist, und die rückständigen Hülsen mit wenig Wasser und einem Besen von Reisstroh gepeitscht werden; der Kleber hängt sich in Gestalt von langen, durchscheinenden, zähen, elastischen Faden an den Besen an, und wird durch Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt.

§. 451. *Eigenschaften.* Das unlösliche Albumin stellt im getrockneten Zustande eine graue, in dünnen Stückchen Horn-artig durchscheinende, harte, Geschmack- und Geruch-lose Masse dar. Wird es mit Wasser übergossen, so erweicht es.
Das Pflanzenalbumin kommt in seinem Verhalten zu *Säuren* und *Basen* vollkommen mit dem Proteïn überein. In gewöhnlicher Phosphorsäure und Essigsäure ist es leicht löslich; gegen die übrigen Mineralsäuren verhält es sich, wie beim Proteïn angegeben wurde.

---

aus Roggen, zu 2 aus Weizen, *Varrentrapp* und *Will* zur Analyse 3 Albumin aus Pflanzenleim. *Dumas* und *Cahours* wandten Albumin aus Weizenmehl an 4. Folgendes sind die Resultate:

	1.	2.	3.	4.	*Mulder.*
Kohlenstoff	54,74	55,01	54,84	53,74	54,70
Wasserstoff	7,77	7,23	6,98	7,11	7,09
Sauerstoff und S Ph	21,64	21,84	22,59	23,50	22,90
Stickstoff	15,85	15,92	15,88	15,65	15,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *unlösliche Pflanzenalbumin* (*Liebig's* Pflanzenfibrin) wurde von *Jones* und *Scherer* analysirt. Sie erhielten:

N 15,59 C 53,83 H 7,02 O + S + Ph 23,56 (*Jones*).
N 15,81 C 54,60 H 7,30 O + S + Ph 22,29 } (*Scherer*).
N 15,81 C 54,60 H 7,49 O + S + Ph 22,10 }

Die gesättigte alkalische Lösung ist neutral. Wird die Lösung mit einer Mineralsäure gesättigt, so wird das Albumin in weissen Flocken gefällt; war die Säure Essigsäure oder Phosphorsäure, so lösen sich dieselbe wieder auf. Wird das Pflanzeneiweiss mit Wasser gekocht, so ist es in reinem Ammoniak nicht mehr löslich (man vergl. Proteïn und Thieralbumin).

Ferment.

Hefe.

§. 452. Dass die Hefe nach übereinstimmenden microscopischen Untersuchungen eine Pflanze ist, welche aus einfachen Zellen besteht, ist bereits S. 226 angegeben. Zu demselben Resultate kam auch *Mulder* (physiolog. Chemie 50) und *Schlossberger* (Annal. der Pharmaz. 51; 193). Nach *Mulder* besteht die Hefenzelle aus Bläschen eines Stoffes, welcher der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10} = C\ 45{,}01\ H\ 6{,}11\ O\ 48{,}48$ entspricht. Er ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, gibt mit Salpetersäure kein Xyloidin, wird durch Salzsäure schnell in Huminsäure verwandelt, und ist in concentrirter Kalilauge in der Kälte leicht löslich. In jenen Bläschen ist eine Proteïnverbindung eingeschlossen, welche in kochendem Weingeist unlöslich ist, sich sehr leicht in Essigsäure löst, und durch Kochen mit Wasser in eine Verbindung übergeht, welche aus:

			gefunden.	
40 At.	Kohlenstoff	43,65	43,35	$= N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{20} + 6\ HO.$
37 „	Wasserstoff	6,59	6,36	
26 „	Sauerstoff	37,12	37,41	
5 „	Stickstoff	12,64	12,68	

zusammengesetzt betrachtet werden kann. In den Zellen nähert sich die Proteïnverbindung in der Zusammensetzung dem Albumin, Caseïn etc. Sie wird erhalten, wenn die Hefenzellen mit Essigsäure ausgezogen, und die essigsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. Das so erhaltene Proteïn besteht dann aus:

$$N\ 16{,}03\ \ C\ 54{,}35\ \ H\ 7{,}04\ \ O\ 22{,}58.$$

Zu dem gleichen Resultate kam auch *Schlossberger*. Um reine Hefe zu erhalten, wird die mit Bier, Hopfenresten etc. verunreinigte Ober- und Unterhefe mit vielem Wasser angerührt, und der abgewaschene Absatz unter Wasser durch feine Leinwand gedrückt, in welcher die Unreinigkeiten zurückbleiben. Das Waschwasser enthält stets Ammoniaksalze. Die mit Wasser vollständig erschöpfte Hefe wird sodann mit heissem Weingeist, welcher einen bittern Stoff, ein Harz und ein flüssiges und festes Fett entzieht, extrahirt; zuletzt wird die Hefe noch mit Aether ausgezogen. Wird die so gereinigte Hefe mit sehr verdünnter Kalilauge wiederholt behandelt, so löst sich die Proteïnverbindung auf. Durch Säure wird sie aus der alkalischen Lösung flockig gefällt, und stellt nach dem Trocknen eine spröde, Horn-artige, durchscheinende

gelbe Masse dar. Sie löst sich vollkommen in Essigsäure, und verhält sich überhaupt in allen Beziehungen wie Proteïn. *Schlossberger* fand sie zusammengesetzt aus: N 14,01 C 55,53 H 7,50 O + S + Ph 23,22. Die Zellenmembran fand er zusammengesetzt aus: C 46,08 H 6,67 O 47,25. Wird frische Bierhefe mit *Wasserstoffsuperoxyd* zusammengebracht, so entwickelt sich sogleich Sauerstoffgas; wird aber die Hefe mit Wasser gekocht, so ist keine Wirkung mehr zu beobachten.

Nach *Mulder* sind die Hefenzellen bei der Gährung des Zuckers ganz ohne Wirkung. Die Gährung erfolgt, indem die Proteïnverbindung aus den Zellen heraustritt, sich in Ammoniak und eine Extract-artige Substanz zersetzt und den Zucker mit in die Zersetzung hineinzieht. (Demnach müsste, wenn die Hefe mit Zuckerwasser zusammengebracht wird, die Proteïnverbindung gleichfalls aus den Zellen heraustreten; und die so erhaltene Lösung müsste ebenso gut den Zucker in Gährung versetzen, als die ganze Hefe. Diess ist aber nicht der Fall. Soll die Gährung eintreten, so ist unmittelbare Berührung der Zuckerlösung mit den Hefenzellen nöthig §. 179).

Die Versuche von *Braconnot* über Hefe (Annal. de chimie et de phys. 47; 50) können, nachdem die Natur der Hefe festgestellt ist, füglich übergangen werden.

b. Proteïnverbindungen des Thierreichs.

Krystallin.

Proteïnverbindung der Krystalllinse.

15 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + S.

100 Theile: N 16,51 C 55,59 H 6,94 O 20,96 S 0,20 (gefunden).

Mulder: Erdm. u. March. Journal 19; 189.

§. 453. *Vorkommen und Darstellung.* Schon *Berzelius* hat in der Krystalllinse eine Albumin-artige Substanz gefunden, welche von *Mulder* näher untersucht wurde. Sie enthält von den bekannten Proteïnverbindungen des Thierreichs am wenigsten Schwefel und ist frei von Phosphor. Nach *Berzelius* geben 100 Theile getrocknetes Krystallin 0,15 Theile und nach *Mulder* 0,59 Theile Asche, welche grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk besteht. Um das Krystallin zu erhalten, wird die Krystallinse (von den Augen von Kühen) mit Wasser gewaschen, zerrieben, um das Zellgewebe zu zerreissen, dann mit Wasser gemengt und filtrirt. Das im Wasserbade erhitzte Filtrat gerinnt schnell zu Klümpchen; diese werden, nach dem Trocknen, mit kochendem Wasser und Weingeist ausgewaschen.

§. 454. *Eigenschaften.* Das Krystallin ist vollkommen weiss und besitzt alle Eigenschaften des Eiweisses; nur lässt es sich

sehr leicht in ein unfühlbares Pulver zertheilen. Wird dasselbe trocken in concentrirte Schwefelsäure gebracht, so bläht es sich zu einer durchsichtigen, Gallert-artigen Masse auf; nach dem Vermischen mit Wasser scheidet sich Proteïnschwefelsäure aus, welche nach vollständigem Auswaschen aus 1 At. Proteïn und 1 At. Schwefelsäure besteht (man sehe §. 423).

Caseïn.

Kässtoff.

10 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + S *).

100 Theile: N 15,95 C 55,10 H 6,97 O 21,62 S 0,36.

Prout: Annal. de chimie et de phys. 10; 29.
Braconnot: ibid. 35; 159.
Berzelius: Lehrbuch der Chemie 9; 678.
L. Gmelin: Handbuch 2; 1073.
Mulder: Bulletin de Néerlande 1839; 10.
Scherer: Annal. der Pharmaz. 40; 11.
Rochleder: ibid. 45; 253.
Haidlen: ibid. 263.
Dumas u. *Cahours:* Erdm. und March. Journal 28; 421.
Simon: Handbuch der medizinischen Chemie 1; 63.

§. 455. *Vorkommen.* Das Caseïn ist die Proteïnverbindung der thierischen Milch. Ich habe eine grosse Menge Caseïn in

---

*) *Mulder* fand das Caseïn zusammengesetzt aus:

N 15,80 C 54,96 H 7,15 O 21,75 S 0,36

und berechnete hieraus die oben angegebene Formel. Er fand ferner noch 6,24 % phosphorsauren Kalk (3 Ca O + Ph O_5), was auf 10 At. Proteïn 1 Atom phosphorsaurem Kalk entspricht. Nach *Mulder* ist daher der Kässtoff in der Milch zusammengesetzt aus:

$$10\ (N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}) + S + Ph + (2\ Ca\ O + Ph\ O_5).$$

Scherer fand das Caseïn zusammengesetzt aus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	54,824	54,721	54,665	54,580	54,507	54,507
H	7,153	7,239	7,465	7,352	6,913	6,900
O + S	22,394	22,316	22,146	22,372	22,910	22,932
N	15,628	15,724	15,724	15,670	15,670	15,670
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Das Caseïn zur Analyse 1 war auf folgende Weise dargestellt. Frische Milch wurde mit dem doppelten Volumen Weingeist vermischt, und das erhaltene Coagulum mit Weingeist und Aether ausgekocht (der Weingeist

einer Milch-artigen Flüssigkeit gefunden, welches sich in dem Scrotum eines jungen Mannes vorgefunden hatte. *L. Gmelin* fand im pankreatischen Safte des Hundes und Schafes, so wie im Blute eine Proteïnverbindung, welche sich wie Caseïn verhielt. Auch in der Galle, dem Eiter und den Tuberkeln soll es enthalten sein. Nach *Fr. Simon* (Archiv für Pharmaz. 18; 564) soll die Proteïnverbindung der Blutkügelchen Caseïn sein (s. Blutroth).

§. 456. *Darstellung.* 1) *Berzelius* vermischt abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure; der Niederschlag wird mit Wasser angerührt, auf einem Filter vollständig ausgewaschen, und dann mit Wasser und kohlensaurem Baryt digerirt; es bildet sich schwefelsaurer Baryt und eine Verbindung von Caseïn mit Baryt,

---

löst beim Auskochen einen Theil Alkali-haltiges Caseïn auf). Das so erhaltene Caseïn hinterliess 10 % Asche. Zu den Analysen 2 und 3 wurde das Caseïn erhalten, indem einige Zeit gestandene, aber noch nicht geronnene Milch aufgekocht wurde. Das erhaltene Coagulum wurde mit Weingeist, Aether und Wasser ausgekocht, und bei 100° getrocknet. Es hinterliess 2 % Asche. Caseïn, welches durch ein wenig Essigsäure aus der Milch gefällt, dann durch Auflösen in kohlensaurem Natron und abermalige Präcipitation durch Essigsäure und Auskochen mit Weingeist und Aether gereinigt war, dient zur Analyse 4. Der Aschengehalt betrug 1,5 %. Caseïn, aus sauer gewordener Milch, und mit Weingeist und Aether ausgekocht, wurde zur Analyse 5 und Zieger zur Analyse 6 benutzt.

Dumas und *Cahours* präcipitirten das Caseïn aus der kochenden Milch durch ein paar Tropfen Essigsäure, und behandelten den Niederschlag mit kochendem Weingeist und Aether. Ihre Resultate sind:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	53,50	53,60	53,66	53,52	53,47
Wasserstoff	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13
Sauerstoff u. Schwefel	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57
Stickstoff	15,77	15,78	15,00	15,80	15,83
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zu 1 dient Kuhmilch, zu 2 Ziegenmilch, zu 3 Eselsmilch, zu 4 Schafmilch, zu 5 Frauenmilch.

Rochleder erhielt folgende Resultate:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	54,27	53,93	54,19
Wasserstoff	7,11	7,07	7,17

Das Caseïn 1 war durch Schwefelsäure gefällt, zu 2 aus der Lösung in kohlensaurem Natron durch Schwefelsäure präcipitirt und zu 3 durch Essigsäure abgeschieden.

welche sich löst. Die Lösung wird in gelinder Wärme verdunstet. Das so erhaltene Caseïn ist natürlich nicht rein; es enthält 20—21 % Baryt *(Vogel)*. 2) *Mulder* coagulirt gut abgerahmte Milch bei einer Temperatur von 60—65° durch eine kleine Quantität Essigsäure. Der Niederschlag wird auf Leinwand vertheilt, 20 Mal mit Wasser durchdrängt, jedesmal wieder ausgedrückt, und zuletzt mit Weingeist und Aether ausgekocht. 3) Nach *Rochleder* wird frische Milch mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und erwärmt. Das abgeschiedene Caseïn wird durch Kneten mit Wasser von den anhängenden Molken befreit, und dann in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron aufgelöst. Die erhaltene trübe, Syrup-artige Flüssigkeit wird in flachen Gefässen bei einer Temperatur von 20° so lange stehen gelassen, bis sich die Butter abgeschieden hat. Aus der von der Butter getrennten Flüssigkeit, wird durch verdünnte Schwefelsäure das Caseïn gefällt, und dasselbe durch Kneten mit Wasser von der Schwefelsäure grösstentheils befreit. Dasselbe wird hierauf in einer Schaale mit dem 60—70fachen seines Gewichtes reinem Wasser bis zum Kochen erhitzt. Wird diese Operation 15—20 Mal wiederholt, so ist das Caseïn frei von Schwefelsäure. Die letzten Antheile Fett werden demselben durch Kochen mit Weingeist und Aether entzogen.

§. 457. *Eigenschaften.* Nach den Untersuchungen von *Scherer*, *Rochleder*, *Dumas* und *Cahours* ist das Caseïn, wie es nach den Methoden 2 und 3 erhalten wird, sowohl in Wasser als Weingeist unlöslich. Was bis jetzt löslicher Kässtoff von *Berzelius* und andern Chemikern genannt wurde, ist nach jenen Chemikern eine Verbindung von Caseïn mit Alkali, in welcher Verbindung das Caseïn auch in der Milch vorhanden ist.

Nach *Scherer* gibt daher das in Wasser und Weingeist lösliche Caseïn eine stark alkalisch reagirende Asche, und das unlösliche (geronnene) eine neutrale Asche. Wird das letztere mit Wasser oder Weingeist zusammengebracht, welche ein wenig freies Alkali enthalten, so löst es sich ebenfalls auf. Wird nach *Scherer* frische Milch mit Weingeist vermischt, so entsteht ein Niederschlag. Wird das Coagulum mit Weingeist gekocht, so löst sich ein Theil davon auf, und beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich Flocken aus, welche sich beim Erwärmen oder nach Zusatz von Wasser wieder lösen. Wird die Lösung verdunstet, und der Rückstand verbrannt, so bleiben 7 % einer stark alkalischen Asche zurück. Wird zu der weingeistigen Lösung des Caseïns ein paar Tropfen Essigsäure gesetzt, so scheiden sich sogleich Flocken vom Caseïn aus, welche sich in einem

Ueberschuss von Essigsäure wieder lösen, aber in Wasser und Weingeist unlöslich sind.

Der Theil des Caseïns, welcher nach dem Auskochen mit Weingeist ungelöst zurückbleibt, gibt nach dem Verbrennen 10 % ganz neutraler Asche. Wird daher das durch Weingeist aus der Milch gefällte Caseïn mit Weingeist gekocht, so entzieht ein Theil dem andern das chemisch gebundene Alkali; die Alkaliverbindung löst sich auf, während das Alkali-freie Caseïn ungelöst bleibt. Wird nun zu der Lösung ein wenig Essigsäure gesetzt, so verbindet sich dasselbe mit Alkali, wodurch das Caseïn gefällt wird, und sich im Ueberschuss von Essigsäure wieder löst.

Nach *Berzelius* soll jedoch ein in Wasser lösliches Caseïn erhalten werden, wenn das schwefelsaure Caseïn mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, und aus der erhaltenen Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt werde. Nach dem Abdampfen soll eine bernsteingelbe Masse zurückbleiben, welche sich in Wasser wieder vollständig löse. Die Lösung soll ebenfalls durch Säuren, selbst durch Essigsäure coagulirt werden. Ebenso soll eine Lösung von reinem Caseïn in Wasser durch Lab in den geronnenen Zustand übergehen. Nach *Berzelius* gibt es daher ein *nicht coagulirtes* Caseïn, worunter auch das durch Säuren gefällte verstanden wird, und ein *coagulirtes*, durch Lab präcipitirtes (Lehrbuch 9; 679). Wahrscheinlich hat jedoch *Berzelius* seine Versuche in Betreff der Coagulirung durch Lab nicht mit reinem Caseïn, sondern mit Milch angestellt (man sehe Milch). Nach *Berzelius* gibt das mit Lab coagulirte Caseïn beim Verbrennen 6½ % Asche, welche aus 6 % phosphorsaurem Kalk und ½ % reinem Kalk besteht, aber kein Alkali enthält. *Berzelius* glaubt daher, dass dieses Kalksalz mit dem Caseïn eine lösliche Verbindung bilde, welche durch das Coaguliren unlöslich werde. Die zwei verschiedenen Zustände des Kässtoffs sollen nach *Berzelius* den Verhältnissen ähnlich sein, welche bei den Zinnoxyden, der Titansäure etc. bekannt sind.

§. 458. *Zersetzungen.* 1) Wird eine alkalische Lösung von Caseïn oder Milch in einer Atmosphäre von Kohlensäure und bei einer Temperatur von 55° verdunstet, so bildet sich auf der Oberfläche keine Haut. Dieselbe entsteht aber zugleich, wenn Luft hinzugelassen wird, oder überhaupt, wenn das Abdampfen bei Zutritt der Luft statt findet. Ein Oxyproteïn scheint jedoch nicht gebildet zu werden, wenigstens sprechen die Analysen nicht dafür. *Scherer* fand die Milchhaut zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	55,940	56,735	56,237
Wasserstoff	7,679	7,689	7,532
Sauerstoff	20,510	19,705	20,360
Stickstoff	15,871	15,871	15,871
	100,000	100,000	100,000.

2) Bei der trockenen Destillation gibt das Caseïn die gewöhnlichen Produkte Stickstoff-haltiger Verbindungen.

3) Ueber die Veränderungen, welche der Kässtoff bei seiner freiwilligen Zersetzung erleidet, wurden von *Proust* u. *Braconnot* Untersuchungen angestellt. Nach *Proust* verwandelt sich das durch Essigsäure gefällte Caseïn unter Wasser in einem bedeckten Gefässe aufbewahrt, unter Entwicklung von Gasen, zuerst in eine saure Masse, dann entweicht Ammoniak, und zuletzt erscheint der Geruch des alten Käses. Nach $1\frac{1}{2}$ Jahren bleibt eine Faden-ziehende Masse, welche aus schwefelwasserstoffsaurem, phosphorsaurem und essigsaurem Ammoniak nebst *Käsoxyd* besteht (Annal. de chimie et de phys. 10; 29). Wird nach *Braconnot* frischer, aus abgerahmter, sauer gewordener Milch dargestellter, sogenannter weisser Käs (welcher ein Gemenge von Caseïn, Milchzucker, Milchsäure etc. ist) mit Wasser vermischt, und bei einer Temperatur von 20—25^0 ein Monat lang der Fäulniss überlassen, so löst sich der grösste Theil des Käses auf. Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit besitzt einen unangenehmen Geruch, und enthält keine Schwefelverbindung, wenigstens werden Bleisalze nicht geschwärzt; bei der Destillation geht ein höchst stinkendes Oel über. Nach dem Verdunsten bleibt ein Honig-gelber Rückstand, welcher nach einiger Zeit zu einer körnigen Masse gesteht. Ein Theil derselben ist in reinem Weingeist löslich; das Ungelöste ist Käsoxyd im unreinen Zustande. In der weingeistigen Lösung befinden sich mehrere Ammoniaksalze.

In den übrigen Zersetzungen kommt das Caseïn ganz mit dem Proteïn überein.

§. 459. *Verhalten des Caseïns zu den Säuren.* Auch gegen die Säuren verhält sich das Caseïn wie das Proteïn. Wird zu einer Auflösung von Caseïnkali eine Säure gesetzt, so entsteht jedesmal ein Niederschlag; dieser ist, wenn nur wenig Säure angewandt wurde, mehr oder weniger reines Caseïn verbunden mit phosphorsaurem Kalk, welcher jedoch durch einen Ueberschuss von Säure nach und nach entzogen werden kann. Bei einem Ueberschuss der Säure fällt eine Verbindung derselben mit Caseïn zu Boden. Wird *Essigsäure*, *Klee-* oder *Weinsäure*

als Fällungsmittel angewandt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss wieder auf; Salzsäure und Schwefelsäure geben in diesen Lösungen wieder einen Niederschlag. Die Verbindungen mit den Mineralsäuren sind in reinem Wasser löslich; auch in Weingeist sind die Verbindungen löslich (§. 422).

Wird zu einer alkalischen Lösung des Proteïns ein Ueberschuss von *Schwefelsäure* gesetzt, so entsteht ein weisses Coagulum, welches sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst. Die Lösung reagirt sauer. Durch anhaltendes Behandeln mit Wasser lässt sich die mit dem Caseïn chemisch gebundene Schwefelsäure vollständig entziehen *(Rochleder)*.

§. 460. *Verhalten des Caseïns zu den Basen.* Das Caseïn röthet schwach feuchtes Lakmuspapier. Es hat eine grosse Neigung, sich mit den Basen zu verbinden, und diess ist die Ursache, dass aus den Verbindungen des Caseïns mit den Säuren kein reines Caseïn durch Behandlung mit Basen erhalten werden kann, weil sich das abgeschiedene Caseïn sogleich mit einem Theil derselben verbindet (§. 456 Darstellung 1).

Caseïn-Kali wird erhalten, wenn zu einer kochenden Lösung von schwefelsaurem Caseïn kohlensaures Kali in sehr kleinen Quantitäten gebracht wird. Es bildet sich eine unklare schleimige Lösung, welche durch Vermischen mit Weingeist und ruhiges Stehenlassen geklärt wird. Wird die klare Lösung verdunstet, so bildet sich auf der Oberfläche eine Haut (§. 458), und es bleibt eine harte, durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Masse zurück, welche sich in kaltem und kochendem Wasser löst. Phosphorsäure bewirkt in der Lösung des Caseïn-Kalis keinen Niederschlag. Weingeist präcipitirt dieselbe *(Braconnot)*.

Kalkwasser bewirkt in der Milch einen Niederschlag, welcher sich aber im Ueberschuss des Kalkwassers wieder löst.

Das aufgelöste Caseïn (Caseïn-Alkali) wird zum Gerinnen gebracht: durch Alaun, Chlorzinn, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, Sublimat und salpetersaures Silberoxyd. Diese Niederschläge sind wahrscheinlich Verbindungen des Caseïns mit den Säuren und den Basen der Salze. Einfach und anderthalb Cyaneisenkalium verhalten sich gegen die Lösungen der sauren Caseïnverbindungen genau wie gegen Proteïn (§. 429).

Milch.

§. 461. Die Milch ist eine weisse, Emulsion-artige Flüssigkeit, welche alle Substanzen enthält, die zur thierischen Ernährung nöthig sind; ihre Hauptbestandtheile sind: Milchzucker (§. 314), Caseïn, Butter (welche ein Gemenge verschiedener Fette ist) und mehrere unorganische Salze, als Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaurer Kalk etc. Das Caseïn ist in Verbindung mit Natron. Unter dem Microscope zeigt es sich, dass die weisse Farbe von kleinen Kügelchen — den Milchkügelchen — herrührt. Die Grösse derselben ist sehr ungleich, vom Unmessbaren bis zu 0,014‴. Sie sind meistens vollkommen kugelrund, die grössern sind gelblich mit dunklem Rande bei durchfallendem, und perlartig glänzend bei auffallendem Lichte. In der Ruhe sammeln sich diese Kügelchen auf der Oberfläche und bilden den Rahm. Diese Milchkügelchen bestehen aus einer selbstständigen Membran, welche wahrscheinlich aus Caseïn besteht, und im Innern befindet sich das Fett. Werden die Kügelchen mit Essigsäure behandelt, so löst sich die Membran auf, und das Fett wird dadurch frei (*Henle*, allgemeine Anatomie 944).

§. 462. *Das Sauerwerden der Milch.* Die Milch erleidet von dem Momente ihrer Trennung vom thierischen Körper an, eine fortwährende Veränderung, welche mit der Bildung der Milchsäure aus dem Milchzucker beginnt (§. 182). Bei dem Sauerwerden der Milch tritt zuerst ein Zeitpunkt ein, in welchem dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch vollkommen flüssig ist, und äusserlich gar keine bemerkbaren Veränderungen darbietet. Wird sie aber bis zum Kochen erhitzt, so beginnt sogleich eine nicht zusammenhängende, Eiweiss-artige Coagulation. Nach *Scherer* ist in diesem Momente nur so viel Milchsäure gebildet, um das Alkali des Caseïns zu neutralisiren. Beim Erhitzen scheidet sich daher Caseïn aus, unverbunden mit Milchsäure oder Phosphorsäure; die gleiche Abscheidung erfolgt, wenn zu der Milch einige Tropfen Essigsäure gesetzt werden. Das gefällte Caseïn gibt eine neutrale Asche, welche dem Gewichte nach 2—3,83 % beträgt, während der Aschengehalt des löslichen Caseïns 7—8 % beträgt, und zum Theil aus kohlensaurem, theils aus phosphorsaurem Salze besteht. Bei etwas weiter vorgeschrittener Gährung bleibt die Milch bei gewöhnlicher Temperatur auch noch flüssig, aber schon bei gelinder Erwärmung gerinnt das Caseïn zu einem zusammenhängenden Coagulum; und bald darauf erfolgt die Coagulation schon bei gewöhnlicher Temperatur. In diesen spätern Momenten hat sich die Quantität der Milchsäure so sehr vermehrt, dass auch ein Theil des phosphorsauren Kalks zersetzt wird, und die frei gewordene Phosphorsäure sich mit dem Caseïn zu unlöslichen Verbindungen vereinigt; später bildet sich auch noch milchsaures Caseïn. *Mulder* fand in dem Caseïn der Buttermilch 1,32 % Phosphorsäure. Das Caseïn sauer gewordener Milch gibt 2 %, und das durch Weingeist gefällte und in demselben beim Kochen unlösliche (s. oben)

10 % Asche; im letztern Falle bleibt aller phosphorsaure Kalk zurück, während im erstern durch die freie Milchsäure ein grosser Theil Kalk entzogen wird. Wird das Coagulum aus sauer gewordener Milch entfernt, und die Flüssigkeit erhitzt, so entsteht ein Eiweiss-artiger Niederschlag (*Scherer*).

§. 463. *Coagulation der Milch durch Lab.* Wird frische Milch mit der Schleimhaut vom Magen junger Kälber, dem sogenannten Lab, gelinde erhitzt, so geht das Caseïn fast vollständig in den geronnenen Zustand über (§. 199), und bildet eine zusammenhängende, zitternde Gallerte. Das gefällte Caseïn wird süsser Käse, und die von demselben getrennte wässerige Flüssigkeit süsse Molken genannt, aus der der Milchzucker gewonnen werden kann (§. 315). Nach *Berzelius* (dessen Lehrbuch 9; 679) reicht ein Theil vollkommen abgewaschenes und getrocknetes Lab hin, um das Caseïn von 1800 Theilen Milch zum Gerinnen zu bringen, so dass nur noch Spuren von Caseïn in den abfiltrirten Molken zu finden waren; der Lab hatte nur 0,06 Theile an Gewicht verloren. Nach *Scherer* besteht die Wirkung des Labs beim Gerinnen der Milch wahrscheinlich darin, dass ein Theil Milchzucker sogleich in Milchsäure verwandelt wird, dessen Quantität aber nicht hinreicht, um dem Caseïn den ganzen Alkaligehalt zu entziehen. Demnach dürfte eine reine Caseïnlösung durch Lab nicht coagulirt werden.

Ist durch Lab das Caseïn bei gelinder Erwärmung gefällt, so schlägt Essigsäure bei 60—100° aus den Molken das noch aufgelöste Caseïn oder den *Zieger* nieder; die Quantität desselben beträgt im Verhältniss zu dem durch Lab gefällten Caseïn nach *Scherer* 16—18 %.

Das Sauerwerden der Milch lässt sich daher durch Zusatz kleiner Quantitäten kohlensaurer Alkalien verhindern. Das Coaguliren der Milch, nicht aber das Sauerwerden kann durch Zusatz von Salpeter, Kochsalz, überhaupt durch Salze mit alkalischer Basis aufgehalten werden. *Scherer* stellte 3 Gläser frisch gemolkener Milch neben einander; in das eine wurde Kochsalz, in das zweite Salpeter gebracht, und die Milch im dritten Glase blieb unvermischt. Nach Verlauf von 2 Tagen war die reine Milch vollständig coagulirt, die mit Kochsalz und Salpeter vermischte hingegen noch vollkommen flüssig; beim Erhitzen aber gerann sie zu Eiweiss-artigen Flocken. Erst nach Verlauf von 7 Tagen war die mit den Salzen versetzte Milch zu einer Gallert-artigen weissen Masse geronnen, die eine deutlich saure Reaction zeigte. Wird die Milch auf 100° erhitzt, und diese Operation täglich wiederholt, so lässt sie sich nach *Gay-Lussac* sehr lange aufbewahren, ohne sauer zu werden.

Dass die Baschkiren und Kalmuken durch Gährung der Milch ein berauschendes, spirituöses Getränke bereiten, ist §. 316 angegeben. Eine eigenthümliche Veränderung besteht in dem Langwerden der Milch; sie reagirt dann sauer und der abgeschiedene Käse kann in Fäden ausgezogen werden. Wird lang gewordene Milch mit frischer in Berührung gebracht, so wird die letztere ebenfalls lang.

§. 464. *Analyse der Milch. Simon* analysirt die Milch nach folgender Methode (Physiolog. Chemie 2; 278): Eine bestimmte Menge Milch wird zur Trockne verdunstet, und der Rückstand gewogen. Derselbe wird fein zerrieben und eine gewogene Menge in einem Glaskolben mehrmalen mit Aether ausgekocht, um das Fett zu entziehen. Der in Aether unlösliche Theil wird mit warmem Wasser digerirt, die wässerige Lösung bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und der Rückstand mit dem 10—12fachen Volumen Weingeist von 0,85 spez. Gewicht übergossen, wodurch das Caseïn gefällt wird (dasselbe ist aber zum Theil in Weingeist löslich); es wird getrocknet und gewogen. In der weingeistigen Lösung ist der Zucker nebst extractiver Materie enthalten (der Milchzucker ist aber in Weingeist sehr schwer löslich; ein grosser Theil bleibt daher mit dem Caseïn zurück, und muss durch Wasser aufgelöst werden). Dieselbe wird verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, und aus der Lösung der Zucker durch Weingeist gefällt; durch Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit wird noch mehr Zucker erhalten. Die Salze werden durch Verbrennen einer gewogenen Menge des trockenen Milchrückstandes bestimmt.

Die Methode von *Simon* kann jedoch keine genauen Resultate geben. Die folgende Methode von *Haidlen* ist bei weitem vorzuziehen. Wird Milch mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes fein gepulvertem Gips bis auf 100° erhitzt, so tritt eine vollkommene Gerinnung ein, und wird das Ganze zur Trockne verdunstet, so bleibt eine leicht pulverisirbare Masse zurück. Aether nimmt aus derselben das Fett auf; der Milchzucker und die löslichen Salze lassen sich durch kochenden Weingeist von 0,85 spez. Gewicht entziehen, während eine Verbindung von Caseïn mit Kalk und der überschüssige Gips zurückbleiben. Um daher die Milch zu analysiren, wird gebrannter Gips mit Wasser befeuchtet, und so lange im Wasserbade ausgetrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. In einer tarirten Schaale werden dann 1 Theil Gipspulver mit 5 Theilen frischer Milch übergossen, und dieselben durch vorsichtiges Erwärmen zum Gerinnen gebracht; das Ganze wird auf dem Wasserbade verdunstet und gewogen. Wird von dem Rückstand das zugesetzte Gipspulver abgezogen, so ergibt sich das Gewicht der festen Bestandtheile der Milch. Der trockne Rückstand wird fein zerrieben, und in einem tarirten Kölbchen so lange mit Aether ausgezogen, bis kein Gewichtsverlust mehr statt findet. Der Rückstand im Kolben wird getrocknet, aus dem Verluste das Fett bestimmt, und hierauf mit Weingeist von 0,85 spez. Gewicht vollkommen extrahirt. Aus dem Gewichtsverluste, den die ganze Masse erleidet, ergibt sich die Quantität des Milchzuckers und der löslichen Salze. Was sich in Weingeist nicht löst, entspricht dem Gewichte des Gipses + dem Caseïn und den unlöslichen Salzen. Die in der Milch vorkommenden Salze werden durch Verbrennen des Rückstandes einer gewogenen Quantität Milch erhalten; ein Theil desselben löst sich in Wasser, während ein anderer Theil ungelöst bleibt.

Die Bestandtheile der Milch sind jedoch, auch bei demselben In-

dividuum nie constant; ihr Verhältniss ist besonders von der Fütterung abhängig. Die Milch wird um so mehr Caseïn enthalten, je mehr Proteïnverbindung zur Ernährung gedient; wird viel Amylum genossen, so ist sie wahrscheinlich reicher an Milchzucker und vielleicht auch an Fett etc.

§. 465. *Enthält die frische Milch Milchsäure?* Fast alle Chemiker haben mit *Berzelius* angenommen, dass die Milchsäure theils gebunden, theils frei ein steter Bestandtheil der Milch sei; die Untersuchungen von *Haidlen* haben jedoch ausser allen Zweifel gesetzt, dass in der frischen Milch keine Spur Milchsäure enthalten ist, und dass das kohlensaure Kali, welches nach dem Verbrennen des Milchrückstandes erhalten wird, von dem Alkali herrührt, welches sich in chemischer Verbindung mit dem Caseïn in der Milch befindet. Die Milchsäure, welche sich in der etwas gestandene Milch vorfindet, ist daher stets ein Zersetzungsprodukt des Milchzuckers.

Haidlen analysirte Kuhmilch 1 und Frauenmilch 2 und 3, und erhielt folgende Resultate für 100 Theile Milch:

	1.	2.	3.
Butter	3,0	3,4	1,3
Milchzucker und lösliche Salze	4,6	4,3	3,2
Caseïn und unlösliche Salze	5,1	3,1	2,7
	12,7	10,8	7,2.

Die unorganischen Salze von der Milch zweier Kühe auf 100 Theile Milch bestanden aus:

Phosphorsaurem Kalk	0,231	0,344
Phosphorsaurer Bittererde	0,042	0,064
Phosphorsaurem Eisenoxyd	0,007	0,007
Chlorkalium	0,144	0,183
Chlornatrium	0,024	0,034
Natron	0,042	0,045
	0,490	0,677.

Die Frauenmilch und die Milch Gras-fressender Thiere wurde von verschiedenen Chemikern sehr häufig analysirt, so von *Berzelius*, *Simon*, *Meggenhofer*, *Herberger*, *Pfaff* und *Schwartz*, *Chevallier* und *Henry* etc. Ich führe hier nur noch die Analyse von der Hundemilch an, weil sie die einzige ist, welche von Fleisch-fressenden Thieren bis jetzt untersucht wurde, und sich durch ihre Abwesenheit von Milchzucker auszeichnet.

Simon fand dieselbe zusammengesetzt aus:

Caseïn	17,40	14,60
Butter	16,20	13,30
Extractive Materie	2,90	3,00
Salze	1,50	1,48
Wasser	65,74	68,20
	100,00	100,00.

§. 466. *Colostrum.* Unmittelbar nach der Geburt wird eine Milchartige Flüssigkeit abgesondert, welche sehr verschieden ist von der eigentlichen Milch, und Colostrum genannt wird. Dasselbe enthält mehr feste Bestandtheile und ist namentlich reicher an Salzen. Das Colostrum der Frauenmilch besitzt eine schmutzig gelbe Farbe, reagirt stark alkalisch, und besitzt nach *Simon* einen auffallend süssen Geschmack. Die Fettkügelchen im Colostrum sollen grösser sein, als in der gewöhnlichen Milch. Das Colostrum der Kühe ist dunkelgelb, dick und schleimig und sehr arm an Fett.

Simon analysirte das Colostrum einer Frau und später die Milch derselben. Seine Resultate sind:

	Colostrum.	Milch.
Wasser	828,0	887,6
Feste Bestandtheile	172,0	112,4
Fett	50,0	25,3
Caseïn	40,0	34,3
Milchzucker	70,0	48,2
Asche	3,1	2,3

Das Kuh-, Esel- und Ziegen-Colostrum wurde von *Chevallier* und *Henry* analysirt.

	Kuh.	Eselin.	Ziege.
Caseïn	17,07	12,30	27,50
Fett	2,60	0,56	5,20
Milchzucker		4,30	3,20
Wasser	80,38	82,84	64,10
	100,00	100,00	100,00.

Schlossberger (Annal. der Pharmaz. 51; 434) hatte Gelegenheit, die Milch eines Bocks zu analysiren; er fand dieselbe zusammengesetzt aus: 85,09 Wasser, 9,66 Caseïn, 2,60 Milchzucker mit Salzen und Fett. Die Bestandtheile der Milch werden bisweilen noch vermehrt, indem gewisse Substanzen, welche mit den Nahrungsstoffen in das Blut gelangen, in die Milch übergehen, und sich durch Geschmack, Farbe und Geruch zu erkennen geben; auch einige Salze, namentlich kohlensaures Natron und Kochsalz gehen in die Milch über. Schwefelsaures Natron und Jodkalium finden sich nur in geringer Menge, nach dem innerlichen Gebrauch, in der Milch vor, und Quecksilberverbindungen können gar nicht in derselben gefunden werden.

Albumin.

Eiweisstoff. Thieralbumin.

Albumin der Eier: 10 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + $Ph^1/_2$ S.

„ des Serums: 10 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}) + $Ph^1/_2$ S_2.

100 Theile: N 15,84 C 54,70 H 6,92 O 21,47 Ph 0,35 S 0,72 *).

Brande: Gilberts Annalen 64; 354.

Berzelius: Lehrbuch 9; 31.

L. Gmelin: Handbuch 2; 1040.

Mulder: Pogg. Annal. 37; 594, und 40; 271. Erdm. und March. Journal 16; 133.

Scherer: Annal. der Pharmaz. 50; 18 u. 36.

Jones: ibid.

Hoffmann: ibid. 56; 120.

Enderlin: ibid. 49; 317.

Dumas u. *Cahours:* Erdm. und March. Journal 28; 415.

Wurtz: ibid. 32; 503.

§. 467. *Vorkommen.* Das Albumin ist im thierischen Körper sehr verbreitet, und es ist als die Proteïnverbindung zu

*) Das Albumin ist in einem löslichen und einem unlöslichen oder geronnenen Zustande bekannt. Schon *Brande* hat angenommen, dass das reine Albumin in Wasser unlöslich sei, und dass seine Löslichkeit, wie beim Caseïn, durch ein Alkali bedingt werde. *Scherer* hat in neuester Zeit die gleiche Ansicht geltend gemacht, und aus seinen Untersuchungen überhaupt geschlossen, dass Albumin in fast allen Beziehungen mit dem Caseïn übereinkomme; die Verschiedenheit, welche das Albumin zeige, soll grösstentheils von seinen Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Salzen abhängig sein. *Wurtz* stellte jedoch lösliches Albumin dar, welches nach seiner Angabe frei von Alkali war, und *Enderlin* hat gezeigt, dass das Blut nach dem Verbrennen eine Asche hinterlässt, welche keine Spur kohlensaures Alkali enthält. Die alkalische Reaction des Blutes und ohne Zweifel auch des Eiereiweisses wird nach *Enderlin* durch gewöhnlich phosphorsaures Natron (3 Na O + Ph O_5) bedingt. Das lösliche Albumin findet sich nie rein, sondern stets in Verbindung mit alkalischen Salzen, welche das unlösliche Albumin in grosser Menge lösen. Die analytischen Untersuchungen haben ausser Zweifel gesetzt, das bei dem Uebergang des löslichen Albumins in das unlösliche die Zusammensetzung keine Aenderung erleidet. Aus den Versuchen von *Enderlin*, nach welchen die Blutasche 3basisch phosphorsaures Natron enthält, folgt jedoch nicht, dass dieses Salz schon im Blute enthalten ist, und es ist sehr wahrscheinlich, dass in demselben Albuminnatron und 2basisch gewöhnliches phosphorsaures Salz (2 Na O, H O, Ph O_5) vorkommen, welches während des Glühens mit dem Natron des Albumins dreibasisches Salz bildet. Das Albumin besitzt nämlich schwach saure Eigenschaften, und da schon Kohlensäure die Verbindung 3 Na O + Ph O_5 unter Bildung von kohlensaurem Natron in 2 Na O, H O + Ph O_5 zerlegt,

betrachten, aus welcher die Hauptverbindungen des thierischen Körpers gebildet werden. Durch den Akt der Verdauung werden alle Proteïnverbindungen nach und nach in Albumin übergeführt. Das Albumin ist daher der Hauptbestandtheil des Bluts; es findet sich in den Eiern der Vögel, der Eidechsen, der Fische, in der Lymphe, im Chylus etc.; ferner in verschiedenen serösen Absonderungen, wie im Eiter, in der hydropischen Flüssigkeit etc.

---

so lässt sich eine gleiche Einwirkung beim Albumin annehmen. *Mulder* hält es für wahrscheinlich, dass im Blute und im Eiereiweiss Doppelverbindungen von Albuminnatron und alkalischen Salzen enthalten sind. Nach *Mulder* können dem eingetrockneten Albumin die Salze durch Salzsäure entzogen werden. Beim Erhitzen erleidet das Albumin ohne Zweifel eine innere Veränderung, was nicht der Fall zu sein scheint, wenn es aus seinen Lösungen durch Säuren gefällt wird. Das durch Erhitzen geronnene Albumin steht zu dem löslichen in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die unlösliche Stärke zum löslichen Dextrin.

Mulder analysirte das Albumin: der Eier 1, des Serums 2, der Seide 3, und erhielt folgende Resultate:

1)	N 15,70	C 54,48	H 7,01	O 22,00	Ph 0,43	S 0,38
2)	N 15,83	C 54,84	H 7,09	O 21,23	Ph 0,33	S 0,68
3)	N 15,45	C 54,00	H 7,27	O	Ph +	S 23,26

Im Albumin der Eier fand *Mulder* 2,03 % und in dem der rohen Seide 11 % Asche.

Scherer erhielt folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	55,46	55,10	55,00	54,92	54,75	54,66	54,30
H	7,20	6,88	7,07	7,08	7,17	7,02	7,17
O + Ph + S	21,66	22,34	22,00	22,53	22,22	23,29	22,80
N	15,68	15,68	15,92	15,46	15,84	15,84	15,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zu 1 wurde ganz reines Blutserum in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, und der gepulverte Rückstand in destillirtem Wasser von 30° gelöst. Aus der filtrirten Lösung wurde das Albumin durch Weingeist gefällt, einigemal mit Weingeist und Aether ausgekocht, und bei 100° getrocknet. Aschengehalt 1,265 %. Zu 2 wurde das Serum des Bluts zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und Aether ausgekocht. Aschengehalt 2,1 %. Zu 3 wurde Eiweiss von Hühnereiern auf ähnliche Weise, wie das Blutserum 1 behandelt. Aschengehalt 2,0 %. Zu 4 diente Albumin aus der Flüssigkeit von Hydrocele tunicae propriae testis. Aschengehalt 1,5 %. Zu 5 Albumin aus einem Congestionsabscesse. Aschengehalt 1,8 %. Zu 6 Albumin aus Eiter, Aschengehalt 1,4 % und zu 7 Albumin aus einer durch die Punktion erhaltenen hydropischen Flüssigkeit.

Obgleich der Schwefel und Phosphorgehalt des Pflanzenalbumins (§. 449) nicht bekannt ist, so lässt sich doch annehmen, dass eine wesentliche Verschiedenheit zwischen vegetabilischem und animalischem Albumin nicht besteht, wie es überhaupt keinem Zweifel mehr unterliegt, besonders auch nach den Untersuchungen von *Boussingault* über den Stickstoffgehalt der Futterkräuter (Erdm. u. March. Journal 14; 88), dass die Stickstoffverbindungen des Thierreichs vom Pflanzenreiche abstammen.

§. 468. *Darstellung.* 1) Blutserum (siehe Blut) oder Eiweiss werden bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur, oder im Luft-leeren Raume über Schwefelsäure, abgedampft; der Rückstand wird einigemal mit Aether ausgekocht, und nach vollständiger Entfernung des Aethers mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen [dieses Albumin ist jedoch nicht rein, sondern eine Verbindung von Albumin (oder Albuminatron) mit phosphorsauren (und schwefelsauren ?) Salzen]. 2) Eiweiss wird in seinem doppelten Volumen Wasser vertheilt, und zur Abscheidung der Zellen durch Leinwand colirt. Zu der klaren Flüssigkeit wird etwas basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Albuminbleioxyd gebildet wird (ein Ueberschuss der Bleiverbindung muss vermieden werden). Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch Kohlensäure zersetzt, und aus der vom kohlensauren Bleioxyd abfiltrirten Lösung das noch vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Um das Schwefelblei, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, zu entfernen, wird dieselbe vorsichtig auf 60° erhitzt; die ersten Flocken Albumin, welche in den unlös-

---

Dumas und *Cahours* analysirten das Albumin vom Serum vom Schafe 1, vom Ochsen 2, vom Kalbe 3, vom Menschen 4, vom Eiweiss 5. Folgendes ist das Mittel ihrer Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37
Wasserstoff	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10
Sauerstoff etc.	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76
Stickstoff	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zusammensetzung des Vitellins (Eigelbs), s. Oxyproteïn.

Wurtz fand das nach seiner Methode (Darstellung 2) erhaltene Albumin zusammengesetzt aus:

N 15,55 C 52,88 H 7,19 O 24,38.

N 15,55 C 52,70 H 7,06 O 24,69.

lichen Zustand übergehen, präcipitiren das vorhandene Schwefelblei. Die von demselben abfiltrirte Lösung wird in einer flachen Schaale bei 50° verdunstet *(Wurtz)*. Aus Blutserum lässt sich auf gleiche Weise nur wenig reines Albumin darstellen. 3) Blutserum oder Eiweiss wird genau mit Essigsäure gesättigt, und dann mit Wasser vermischt, wodurch das reine Albumin in durchscheinenden, gelatinösen Flocken gefällt wird, die nach dem Waschen mit Wasser ein Kleister-ähnliches Ansehen haben *(Pr. Denis)*. Das so erhaltene Albumin enthält keine alkalischen Salze und ist frei von Säure. 4) Das Albumin wird aus dem Eiweiss und dem Serum durch Weingeist präcipitirt, und der Niederschlag durch Auskochen mit Aether vom Fett befreit (enthält noch Salze).

§. 469. *Eigenschaften.* Das nach den Methoden 1 und 2 dargestellte Albumin erscheint im getrockneten Zustande als eine Bernstein-gelbe, durchscheinende, glänzende und spröde Masse, welche sich vollständig in Wasser zu einer dicklichen, schäumenden Flüssigkeit löst. Die Lösung verhält sich ganz wie gewöhnliches Eiweiss. Das Albumin nach der Methode 3 erhalten ist in Wasser nur wenig löslich, und wird nach dem Auswaschen mit Wasser Kleister-ähnlich.

§. 470. *Umwandlungen und Zersetzungen.* 1) a. Wird Albumin der Vogeleier, oder überhaupt mit nicht zu viel Wasser vermischtes Albumin einer Hitze von 60 bis 75° ausgesetzt, so verwandelt es sich in eine weisse, durchscheinende, feste, elastische Masse; diese Coagulation erfolgt auch, wenn das Eiweiss mit einem gleichen Gewichte Wasser vermischt wird. Bei Zusatz von 10 Theilen Wasser findet jedoch keine Gerinnung mehr statt; es erfolgt aber beim Kochen eine milchige Trübung. Bei mässiger Wärme getrocknetes Albumin geht bei einer Temperatur von 70—86° in denselben Zustand über.

b. Auf ähnliche Weise, wie durch die Wärme, erfolgt die Gerinnung des Albumins im Kreise einer voltaischen Säule an beiden Polen. *C. Gmelin* leitet das Gerinnen von der Hitze ab; dasselbe soll jedoch am negativen Pole schneller erfolgen, als am positiven. (Nach *Bird* erfolgt die Gerinnung durch hydroelektrischen Strom auf die Weise, dass das im frischen Eiweiss vorkommende Kochsalz zersetzt wird, und sich am positiven Pole salzsaures Albumin und am negativen Albuminnatron absetzt.)

Wird nach *Mulder* Albumin des Serums durch Kochen coagulirt, ohne zuvor die alkalische Reaction durch etwas Essigsäure aufzuheben, so enthält die Flüssigkeit, woraus sich das coagu-

lirte Albumin abgesetzt hat, Schwefelnatrium, und das coagulirte Albumin besteht dann aus 10 At. Proteïn + Ph½ S.

c. Weingeist und Kreosot führen das lösliche Albumin sogleich in den geronnenen Zustand über, was jedoch durch Lab nicht erfolgt.

d. Wird Serum für sich in einem Glase der Wärme von 30⁰ ausgesetzt, so erleidet es, selbst nach 12 Tagen noch keine Veränderung; wird demselben aber ein Stückchen vom Zwölffingerdarm eines Kalbes, welches einige Zeit lang gelegen, zugesetzt, so trübt sich die Flüssigkeit nach 24 Stunden, und nach 5 Tagen ist das Glas über die Hälfte mit einem weisslichen pulverigen Gerinnsel erfüllt, über welchem eine klare Flüssigkeit steht; dabei verschwindet die alkalische Reaction, und die klare Flüssigkeit coagulirt zuletzt nicht mehr beim Erhitzen, sondern verbreitet einen starken Geruch nach Käse, und auf der Oberfläche bildet sich eine weisse Haut. Bei einer Temperatur von 8⁰ wird jedoch in dem Serum nach 8 Tagen noch keine Veränderung beobachtet. Wird dem Serum noch ein wenig stinkender Ochsengalle zugesetzt, so erfolgt die Coagulation bei 40⁰ auf die eben genannte Weise. Der erhaltene Niederschlag hatte die Zusammensetzung des Albumins *(H. Hoffmann)*.

e. Wird der durch freiwilliges Verdunsten erhaltene Rückstand vom Serum von Menschenblut zu einem groben Pulver zerrieben und auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgelaugt, so wird eine wässerige Lösung erhalten, bei welcher sich beim Verdunsten auf der Oberfläche eine Haut bildet, ganz wie beim Abdampfen der Milch. Während des Kochens der Flüssigkeit wird keine Coagulation wahrgenommen; der trockene Rückstand gibt eine stark alkalische Asche, und enthält viel Kochsalz. Der auf dem Filter zurückgebliebene, in Wasser unlösliche Theil ist auch in warmem Wasser unlöslich, während dasselbe Blutserum, wenn es vor dem Auslaugen der Salze mit Wasser digerirt wurde, sich mit Leichtigkeit löst. Dieser unlösliche Theil gibt eine nicht alkalische Asche, bestehend aus phosphorsaurem Kalk.

Scherer, welcher diese Versuche angestellt, hält es für wahrscheinlich, dass nach dem Auswaschen der dem Eiweiss beigemengten Salzen, dasselbe durch Contact mit der Luft in dem stets feuchten Zustande verändert, und durch Oxydation unlöslich in dem später zugesetzten Wasser werde. Durch das Auslaugen der Salze werden nicht allein die leicht löslichen alkalischen Salze, sondern auch die Verbindung des Serums mit Alkali (?) aufgelöst, und diese Lösung verhält sich nach *Scherer*

wie die Lösung des alkalischen Caseïns, es bildet nämlich beim Abdampfen, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur auf der Oberfläche eine Haut. Dieselbe Erscheinung lässt sich auch bei geschlagenem Ochsenblut, welches mit vielem Wasser verdünnt worden, beobachten. Wird aus geschlagenem Blute der Faserstoff entfernt, so bildet sich auf der tiefrothen Flüssigkeit ein feines Häutchen. Wird das Blutserum mit dem zweifachen Gewicht reinem Wasser und mit ein wenig Kali vermischt, so gerinnt sie nicht beim Kochen, und beim Abdampfen bildet sich eine Haut, welche sich beim Wegnehmen stets wieder erneuert, wie bei der Milch. Diese Haut besteht nach *Scherer* aus: N 15,627 C 55,774 H 7,725 O 20,874; sie hat also dieselbe Zusammensetzung, wie die Haut der Milch.

Wird gepulvertes und nicht geronnenes Blutserum mit Weingeist, dem ein wenig Kali zugesetzt wurde, gekocht, so löst sich ein grosser Theil auf. Beim Erkalten scheiden sich Flocken aus, welche sich wieder beim Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser lösen.

2) Wird frisches Blutserum in einer mit Quecksilber gesperrten graduirten Glocke mit Sauerstoffgas zusammengebracht, so wird selbst nach 14 Tagen keine Bildung von Kohlensäure beobachtet; von 170 CC. Sauerstoffgas werden durch 30 CC. Serum nur 8 CC. verschluckt. Auf der Oberfläche des Serums bildet sich, wie beim Abdampfen der Milch, eine Haut. Die Einwirkung wird bei dem Blutserum, so wie bei dem Albumin der Eier, nach *Scherer* verhindert durch die in grosser Menge beigemischten Salze, namentlich durch das Kochsalz. Wird das von den Salzen befreite und unlöslich gewordene Blutserum in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Glocke gebracht, so findet schon nach 4 Tagen eine Absorption von 8 CC. Sauerstoffgas statt, während gleichzeitig 22 CC. Kohlensäuregas gebildet werden.

3) Wird Albumin mit Wasser bei Zutritt der Luft gekocht, so oxydirt sich ein Theil zu Ti-oxy-proteïn; der Theil, welcher ungelöst bleibt, hat noch die Zusammensetzung des Albumins (§. 421; 3).

§. 471. *Verhalten des Albumins gegen Säuren und Basen.* Gegen die Säuren und Basen verhält sich das Albumin genau wie Proteïn, wie überhaupt die meisten Versuche, die beim Proteïn mitgetheilt sind, mit Eiweiss angestellt wurden.

Wird zum Blutserum oder zum Eiweiss von Vogeleiern nur eine Spur Essigsäure gesetzt, so entseht sogleich eine Trübung von ausgeschiedenem Albumin, welche aber wieder durch

Zusatz von Salpeter- oder Kochsalzlösung verschwindet. Wird die klare Lösung gekocht, so bildet sich ein Coagulum.

Das nach der Methode von *Wurtz* dargestellte Albumin röthet Lakmus, und wird es mit *kohlensaurem Alkalien* erhitzt, so treibt es nach den Versuchen von *Bird* und *Wurtz* die Kohlensäure aus. *Kalk-* und *Barytwasser* veranlassen in verdünntem Eiweiss eine Fällung.

§. 472. *Verhalten des Albumins zu den Salzen.* Wird nicht coagulirtes Albumin mit *kohlensaurem Natron* zusammengebracht, so bildet sich nach *Bird* Albuminnatron und kohlensaures Albumin.

Wird zu einem *Erd-* oder schweren *Metallsalz* Albumin gesetzt, so bildet sich nach *Mulder* Albuminmetalloxyd, welches unlöslich ist, und eine Verbindung des Albumins mit der Säure des Metallsalzes, welche sich löst, und durch Auswaschen vollständig entfernt werden kann. Wenn gewöhnliches Eiweiss oder Serum des Bluts mit einem Metallsalz gefällt, dessen Oxyd mit den Säuren der Salze des Eiweisses und des Serums unlösliche Verbindungen bildet, so enthält das Albuminmetalloxyd noch diese unlöslichen Verbindungen. Zur Fällung wird am besten essigsaures Metalloxyd, oder auch das gewöhnliche phosphorsaure Salz angewandt, weil die Verbindungen dieser Säuren mit dem Albumin in Wasser leicht löslich sind (Erdm. und March. Journal 16; 140). Wird die alkalische Reaction des Eiweisses oder Serums durch Essigsäure aufgehoben, so bewirken Blei- und Kupfersalze keine Fällung. Die Niederschläge, welche Metallsalze hervorbringen, sind in ätzenden Alkalien, in neutralen alkalischen Salzen und in verdünnten Säuren, so wie in einem Ueberschuss des Albumins und der Metallsalze löslich.

Im Eiweiss und im Albumin des Serums ist nach *Mulder* phosphorsaurer Kalk in dem Verhältniss enthalten, dass die Menge des Phosphors in der Phosphorsäure der des freien Phosphors gleich kommt. Aufgelöstes Albumin kann sich in mehreren Verhältnissen mit phosphorsaurem Kalk verbinden, von denen diejenigen Verbindungen, welche reich an phosphorsaurem Kalk sind, sich in Wasser nicht lösen.

Ueber das Verhalten des Albumins zu *schwefelsaurem Kupferoxyd* sind von *C. G. Mitscherlich* (Pogg. Annal. 40; 107) und *Mulder* (Erdm. Journal 16; 146) Untersuchungen angestellt worden. Nach *Mitscherlich* ist der Niederschlag, welcher durch Vermischen beider Stoffe gebildet wird, eine Verbindung von Albumin mit schwefelsaurem Kupferoxyd. *Mulder* zeigte jedoch, dass diesem Niederschlag, durch anhaltendes Waschen mit

Wasser, schwefelsaures Albumin entzogen werden kann, und reines Albumin-Kupferoxyd zurückbleibt. Dasselbe besitzt eine grüne Farbe, und besteht aus 4,44 Kupferoxyd und 95,6 Albumin = 10 At. Proteïn auf 1 At. Oxyd. Das Albumin-Kupferoxyd ist in sehr verdünnter Säure löslich. In der essigsauren Lösung kann das Kupferoxyd durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden.

Salpetersaures Wismuthoxyd gibt mit Albumin einen weissen Niederschlag, welcher sich weder in Salpetersäure, noch reinem Kali löst *(Simon)*.

Einfach Chlorquecksilber wird durch aufgelöstes Albumin vollständig gefällt. Auch dieser Niederschlag ist nach *Mulder* den Angaben von *Lassaigne* entgegen, keine Verbindung des Albumins mit Sublimat, sondern besteht aus Albumin-Quecksilberoxyd und salzsaurem Albumin, welches letztere vollständig durch Wasser entzogen werden kann. *Mulder* fand, dass der Niederschlag etwas Calomel enthält, und glaubt, dass dessen Bildung durch die Einwirkung des Phosphors auf dem Sublimat bewirkt werde. Wird das Albumin-Quecksilberoxyd mit wenig verdünnter Kalilauge zusammengebracht, so bleibt Quecksilberoxyd zurück; stärkere Lauge bildet Proteïnkali, und zugleich entsteht etwas Schwefelquecksilber. Aus dem Verhalten des Albumins zum Sublimat erklärt sich die Wirkung des Eiweisses als Gegenmittel bei der Sublimatvergiftung. Es ist jedoch viel Eiweiss erforderlich, um eine kleine Menge Sublimat unschädlich zu machen.

Salpetersaures Silberoxyd gibt mit Albumin einen reichlichen Niederschlag, welcher in reinem Ammoniak leicht löslich ist. Aus dieser Lösung kann das Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt werden *(Simon)*.

§. 473. *Coagulirtes Albumin.* Das durch Erhitzen coagulirte Albumin gleicht im getrockneten Zustande ganz dem Proteïn; es besitzt eine durchscheinende, blassgelbe Farbe, quillt in Wasser auf, und erlangt dadurch wieder seine frühern Eigenschaften. 1000 Theile Wasser sollen 7 Theile auflösen. Es wird erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Albumin bis zum Kochen erhitzt, und die trocken coagulirte Masse mit Weingeist und Aether ausgekocht wird. Es hinterlässt nach dem Verbrennen eine Asche, welche keine Spur alkalischer Salze enthält, sondern nur aus phosphorsaurer Kalkerde mit Spuren von Bitterde besteht. Wird Eiweiss mit Weingeist vermischt, so bildet sich ein weisses Coagulum, welches nach dem Auskochen mit Weingeist und Aether ganz dem durch Erhitzen geronnenen Albumin gleicht.

In seinen chemischen Verhältnissen kommt das coagulirte Albumin ganz mit dem Proteïn überein, wesshalb auf dasselbe verwiesen wird.

Gehirn- und Nerven-Albumin.

Nach den Versuchen von *Fremy* (Annal. der Pharmaz. 40; 75) besteht das menschliche Gehirn aus: *Albuminartiger Materie*, *Cerebrinsäure*, frei und an Natron und an phosphorsauren Kalk gebunden, *Oleophosphorsäure*, frei und an Natron gebunden, *Olein* und *Margarin*, mit geringen Mengen *Oel-* und *Margarinsäure*, *Cholesterin* und *Wasser*. Das *Gehirn-Albumin* bleibt im coagulirten Zustande zurück, wenn das in kleine Stücke zerschnittene Gehirn mehrmalen mit kochendem Weingeist und nach dem Auspressen mit kaltem und heissem Aether behandelt wird. Die alkalische Lösung des Gehirn-Albumins gleicht der des gewöhnlichen Albumins. Es hinterlässt eine Asche, welche freie Phosphorsäure enthält. Analytische Resultate fehlen. Die Eiweiss-artige Substanz des Rückenmarks und der Nerven ist ohne Zweifel mit der des Gehirns identisch. Leber, Nieren und Lunge mit Wasser durchknetet, geben eine Lösung, welche beim Erwärmen gerinnt; aber von allen diesen Verbindungen ist der Schwefel- und Phosphorgehalt noch nicht ermittelt.

Fibrin.

Thierischer Faserstoff.

Venöses Fibrin: $10\ (N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}) + Ph^1/_2\ S$.

Arterielles Fibrin: $10\ (N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{11}) + Ph^1/_2\ S$ (?).

Mulder: Erdm. und March. Journal 16; 133.

Scherer: Annal. der Pharmaz. 40; 35 u. 10.

Denis: ibid. 40; 11.

Letellier: Compt. rendus. 11; 877.

Dumas und *Cahours*: Erdm. und March. Journal 28; 415.

Wurtz: ibid. 32; 501.

§. 474. *Vorkommen.* Das Fibrin befindet sich im aufgelösten Zustande im Blute lebender Körper, während der Circulation in demselben. Wird das Blut vom lebenden Körper getrennt, so geht das Fibrin schnell in den geronnenen Zustand über, worin die Coagulation des Bluts besteht (s. Blut). Im coagulirten Zustande macht es den Hauptbestandtheil der Muskeln aus; auch ist es im Chylus, jedoch nur in geringer Menge vorhanden.

§. 475. *Venöses und arterielles Fibrin. Denis* zeigte zuerst, dass das venöse Fibrin sich in Salpeterwasser löst, während das

arterielle darin unlöslich ist. Diese Beobachtung von *Denis* wurde von *Scherer* bestätigt. *Scherer* fand ausserdem, dass das venöse Fibrin Sauerstoff absorbirt, während dem arteriellen diese Eigenschaft abgeht. Nach den Untersuchungen von *Mulder* enthält das arterielle Fibrin *Oxyproteïn*, während das venöse eine Schwefel-Phosphorverbindung von nicht oxydirtem Proteïn ist. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung erklärt die Abweichung in den analytischen Resultaten *).

---

*) Nach *Mulder* besteht das venöse Fibrin aus:

			gefunden.
400	At. Kohlenstoff	54,90	54,56
310	„ Wasserstoff	6,95	6,90
120	„ Sauerstoff	21,55	21,13
$5\frac{1}{2}$	„ Stickstoff	15,89	15,72
$\frac{1}{2}$	„ Phosphor	0,35	0,33
1	„ Schwefel	0,36	0,36
		100,00	100,00.

Es enthält ausserdem phosphorsauren Kalk, dessen Phosphorgehalt dem freien Phosphor gleich kömmt. Wird das Fibrin vollständig verbrennt, so bleiben 0,77 % Asche, welche aus phosphorsaurem Kalk, nebst Spuren von phosphorsaurer Bittererde und Kieselerde besteht.

Scherer analysirte Fibrin, welches durch Auswaschen von venösen Blutkuchen von Menschenblut von allem Farbstoff befreit, und dann mit Weingeist und Aether ausgekocht war. Dieses Fibrin diente zu den Analysen 1, 2 und 3. Aschengehalt 1,3 %. Zur Analyse 4 wurde venöses Fibrin im fein zerriebenen Zustande mit Salpeter-Wasser und ein wenig Kali bei 30° digerirt. Die erhaltene Lösung wurde filtrirt, mit kochendem Weingeist präcipitirt, dann einigemal mit Weingeist und Aether ausgekocht. Aschengehalt 1,37 %. Zur Analyse 5 wurde reines, durch Schlagen des Bluts erhaltenes, Fibrin mit concentrirter Essigsäure übergossen und die aufgequollene Masse in vielem Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung wurde das Fibrin durch kohlensaures Natron gefällt, und mehrmalen mit Weingeist und Aether ausgekocht. Die Asche des Fibrins fand *Scherer*, übereinstimmend mit *Mulder*, *nicht alkalisch*.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	54,45	55,00	54,97	54,68	54,84
Wasserstoff	7,06	7,23	6,86	6,82	7,23
Sauerstoff + Ph + S	22,72	22,96	22,24	22,80	21,90
Stickstoff	15,77	15,81	15,93	15,70	15,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das von *Dumas* und *Cahours* analysirte Fibrin war aus einem Gemenge von venösem und arteriellen Blute erhalten. Zur Analyse 1 diente Schafblut,

§. 476. *Darstellung des coagulirten Fibrins.* Frisch gelassenes Blut wird mit einem Quirl mässig umgerührt; das Fibrin, welches während des Rührens coagulirt, legt sich an den Quirl an. Dasselbe wird so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr gefärbt wird, und das Fibrin ganz weiss geworden ist. Es wird sodann getrocknet, und einigemal mit Aether ausgekocht. Aus den Muskeln kann kein reines Fibrin gewonnen werden, weil dieselben mit Zellgewebe und Nerven durchwachsen sind; diese Stoffe werden zwar durch Kochen mit Wasser in Gallerte verwandelt; zugleich geht aber auch das Fibrin in Oxyproteïnverbindungen über (§. 421; 3).

§. 477. *Eigenschaften.* Das lösliche Fibrin, wie dasselbe im circulirenden Blute vorkommt, kann, wie sich von selbst versteht, nicht Gegenstand der chemischen Untersuchung sein; seine Eigenschaften sind daher nicht weiter bekannt. Dass jedoch das Fibrin im lebenden Körper im aufgelösten und nicht schon im coagulirten Zustande vorkommt, geht aus folgenden Versuchen von *J. Müller* hervor. Wird nämlich frisch gelassenes Blut von einem Frosch mit einem gleichen Volumen Wasser, worin $^1/_2$ % Zucker aufgelöst ist, schnell vermischt, und die Mischung sogleich durch Papier filtrirt, welches mit Zuckerwasser angefeuchtet ist, so geht die Flüssigkeit vollkommen klar durchs Filter, und unter dem Microscope werden kleine Kügelchen bemerkt. Sehr bald jedoch findet die Coagulation sowohl in der klar durchgelaufenen Flüssigkeit, als auf dem Filter statt. Ganz gleich verhält sich auch anderes Blut.

Das coagulirte Fibrin gleicht in seinen Eigenschaften fast ganz dem Proteïn. Getrocknet bildet es eine gelbliche, undurchsichtige, harte und spröde, Geschmack- und Geruch-lose, aus einzelnen Fasern bestehende Masse. Im feuchten Zustande besitzt es eine schmutzig weisse Farbe, ist durchscheinend und elastisch, und in Wasser, Weingeist und Aether völlig unlöslich. Bleibt

---

zu 2 Kalbsblut, zu 3 Ochsenblut, zu 4 Pferdeblut, zu 5 Hundeblut, zu 6 Blut eines $2^1/_2$ Monat lang mit Fleisch gefütterten Hundes, zu 7 Blut eines ebenso lang mit Brod gefütterten Hundes, und zu 8 Menschenblut.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78
H	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96
O etc.	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48
N	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78
	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

das getrocknete Fibrin einige Zeit in Wasser liegen, so quillt es auf und nimmt seine frühern Eigenschaften wieder an. Das frische venöse Fibrin soll nach *Chevreul* 78,95 % und das arterielle 80,65 % Wasser enthalten.

§. 478. *Zersetzungen und Umwandlungen.* 1) Eine Auflösung von gekochtem Fibrin in höchst verdünnter Salzsäure (siehe Pepsin) gerinnt nicht durch Erhitzen und durch Zusetzen von Weingeist. Wird aber dieselbe mit frischer Kalbsgalle vermischt, die Mischung in ein Stück Duodenum desselben Thiers eingefüllt, und nach gehöriger Verschliessung in reines Wasser gehängt, so findet sich nach 8—10 Stunden in dem Wasser viel Albumin gelöst. Sublimat, Weingeist verhalten sich zu der Lösung wie gegen aufgelöstes Albumin. Ganz gleich wie Fibrin verhält sich auch der Pflanzenleim (*Liebig's* Pflanzenfibrin).

2) Beim Kochen mit Wasser, bei Zutritt der Luft verwandelt sich das Fibrin in Bi- und Tri-oxy-proteïn (§. 417. 3.).

3) Wird frischer venöser Faserstoff mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich äusserst rasch Sauerstoffgas, ohne Zweifel unter gleichzeitiger Bildung von Oxyproteïn. Wird das Fibrin einige Minuten mit Wasser gekocht, so wird keine Einwirkung mehr beobachtet; das gleiche ist auch der Fall, wenn das Fibrin vorher mit Weingeist digerirt wurde.

4) Wird in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber gesperrte graduirte Glocke frisch ausgewaschenes venöses Fibrin gebracht, so wird nach und nach Sauerstoffgas absorbirt und Kohlensäure entwickelt. Auf 68 C.C. Sauerstoffgas, welche verschwinden, kommen jedoch nur 50 C.C. Kohlensäuregas. Wird derselbe Versuch mit Fibrin angestellt, welches einige Minuten mit Wasser gekocht war, so findet keine Bildung von Kohlensäure statt; wird aber das Kochen mehrere Stunden lang fortgesetzt, so wird wieder Bildung von Kohlensäure beobachtet. (*Scherer* schliesst aus diesen Beobachtungen, dass das aus dem Blute ausgeschiedene Fibrin in steter Zersetzung begriffen sei, so wie dass das frische Fibrin nicht im eigentlichen coagulirten Zustande sich befinde, sondern erst durch die Siedhitze oder durch Behandlung mit Weingeist in den eigentlich geronnenen Zustand übergehe. Jedenfalls scheint aus den Versuchen von *Scherer* hervorzugehen, dass beim Erhitzen das Fibrin noch eine innere Veränderung erleidet, denn nach einigen Minuten langem Kochen kann nur eine geringe Quantität Oxy-proteïn gebildet werden. Wollte man auch annehmen, die Oxydation wäre vollständig, so würde sich hieraus doch noch nicht erklären,

warum beim gekochten Fibrin, mit Sauerstoff in Berührung gebracht, keine Bildung von Kohlensäure stattfindet.)

5) Frisches Fibrin zerfliesst an der Luft während der Sommerwärme vollständig. Die Flüssigkeit riecht nach faulem Käse und gerinnt beim Erwärmen. Diese Flüssigkeit enthält ausser Albumin, noch Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure und Ammoniak. Ohne Zweifel bewirkt die Ammoniakbildung die Lösung eines Theils Fibrins (*Gay-Lussac*, *Wurtz*).

§. 479. *Verhalten des Fibrins gegen Säuren und Basen.* Sowohl zu den Säuren als zu den Basen verhält sich das Fibrin genau wie das Proteïn. Nach *Mulder* absorbiren 100 Theile trockenes Fibrin bei 15 ⁰ 7,13 bis 7,19 Chlorwasserstoffsaures Gas (*Pogg.* Annal. 40; 268). Nach *Berzelius* enthält der Niederschlag, den einfach Cyaneisenkalium in einer Lösung von Fibrin in Essigsäure hervorbringt, 92,29 Fibrin und 7,75 Theile $Fe\,Cy + Cy_2\,H$, was ungefähr auf 3 At. Proteïn 1 At. Eisencyanwasserstoffsäure beträgt.

Fibrin vermag die basischen Eigenschaften des Kalis vollständig zu neutralisiren. Wird die Lösung des Fibrins in überschüssigem Kali genau mit Essigsäure gesättigt, so reagirt sie vollständig neutral. Die Lösung gelatinirt nach *Berzelius* beim Abdampfen wie Albumin, ebenso durch Weingeist und Säuren, aber nicht durch Kochen. Die vollständig eingetrocknete, blassgelbe, durchsichtige und gesprungene Masse, lässt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, lange aufbewahren. Wird sie mit Wasser übergossen, so quillt sie auf, und löst sich nach Zusatz von mehr Wasser und beim Erwärmen wieder vollständig.

§. 480. *Verhalten des Fibrins zu den Salzen.* 1) Wird ganz reines und weisses *venöses* Fibrin mit dem dritten Theil seines Gerichts Salpeter innig zerrieben und nach und nach 4 mal soviel Wasser zugesetzt, als Fibrin angewandt wurde (oder werden 150 Theile feuchtes Fibrin, 50 Theile Salpeter, 250—300 Theile Wasser und 3 Theile reines Kali mit einander in Berührung gebracht), so erfolgt, wenn noch $\frac{1}{50}$ vom Gewichte des Fibrins reines Kali hinzugefügt wird, bei einer Temperatur von 30 ⁰ nach und nach eine vollständige Lösung, welche durch öfteres Umrühren beschleunigt wird. Die Mischung wird zuerst gelatinös und nach einigen Tagen flüssig und filtrirbar. Die abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich nach *Denis* (welcher zuerst die Löslichkeit beobachtet) und *Scherer* ganz wie Albumin; sie coagulirt beim Kochen, wird durch Weingeist gefällt, und gibt mit Sublimat, essigsaurem Bleioxyd u. s. w. die bekannten Niederschläge des Albumins.

Die Auflösung des venösen Fibrins in Salpeterwasser erfolgt auch ohne Zusatz von Alkali, aber langsamer, und wird die Lösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag, was nicht der Fall ist, wenn etwas Kali hinzugefügt wird.

Wird aber statt venöses Fibrin, *arterielles* oder das Fibrin der *Crusta inflammatoria* oder *venöses* Fibrin, welches durch *Schlagen des Blutes* erhalten, oder einige Minuten gekocht oder mit Weingeist digerirt wurde, überhaupt jedes Fibrin, welches *Oxy-proteïn* enthält, mit Salpeterwasser behandelt, so findet keine Lösung statt. Nach *Letellier* (Compt. rendus 11; 877) lösen sich 3 Theile gut gewaschenes venöses Fibrin bei 20° in 10 Theilen Wasser auf, wenn demselben 0,4 Theile kohlensaures Natron zugesetzt werden. Auch in *Salmiakwasser* und in einer Lösung von *essigsaurem Natron* soll sich nach *Berthollet* das Fibrin in gelinder Wärme lösen.

Wird eine Lösung von venösem Fibrin in Salpeterwasser in einem Cylinderglase 14 Tage lang ruhig stehen gelassen, so wird von oben nach unten eine Trübung beobachtet, welche durch Umrühren nicht mehr verschwindet, indem durch Sauerstoffabsorption das venöse Fibrin in arterielles übergeführt wird. Die gleiche Oxydation wird auch beobachtet, wenn Blut direct aus der Ader mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz vermischt wird. Dasselbe bleibt mehrere Stunden lang vollkommen flüssig; später aber bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ¾ Zoll dicke, zum Theil durchsichtige, farblose Schicht. Das unter derselben befindliche Blut ist noch flüssig; wird aber die Schicht entfernt, so bildet sich wieder eine ähnliche auf der Oberfläche *(Scherer)*.

2) Sublimat verbindet sich mit dem feuchten Fibrin zu einer harten nicht mehr faulenden Masse; ebenso verhalten sich Eisenoxydsalze.

Muskeln.

§. 481. Unter Muskeln werden Organe verstanden, welche aus Fibrin zusammengesetzt sind, das in seinen Eigenschaften mit dem venösen übereinkommt, und die Fähigkeit besitzen, durch Nervenreize sich in der Richtung der Fasern zu verkürzen. Der grösste Theil des Körpers besteht aus denselben. Durch Maceriren mit Wasser zerfallen die Muskeln in einzelne Fasern, welche wieder aus einer Menge feiner Faden — den Primitivbündeln der Muskeln zusammengesetzt sind, deren Form und Structur von einander abweichen. *Playfair* und *Böckmann* haben die vom Fett befreite Muskelfaser vom Ochsen analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

Kohlenstoff	51,83	51,893
Wasserstoff	7,56	7,590
Sauerstoff etc.	19,23	19,127
Stickstoff	17,15	17,160
Asche	4,23	4,230 *)
	100,00	100,000.

Die Zusammensetzung des Fleisches stimmt ganz mit der des Blutes überein (s. dieses).

Die Muskeln sind jedoch mit Nerven, Zellgewebe, Blutgefässen, Sehnen etc. durchwachsen, und enthalten in ihrem frischen Zustande eine grosse Menge Wasser. Im frischen Fleisch vom Ochsen fanden *Berzelius*, *Braconnot* und *Schlossberger* folgende Stoffe:

	Berzelius.	*Braconnot.*	*Schlossberger.*
In kaltem Wasser unlösliche Stoffe	17,70	18,18	17,5
Lösliches Albumin und Farbstoff	2,20	2,70	2,2
Alkoholextract mit Salzen	1,80	1,94	1,5 } **)
Wasserextract mit Salzen	1,15	1,15	1,3 }
Phosphorsauren Kalk mit Albumin	0,08	—	—
Wasser und Verlust	77,17	77,03	77,5
	100,00	100,00	100,0.

C. Schütz hat eine vergleichende Untersuchung des Fleisches verschiedener Thiere bekannt gemacht (dessen Schrift: Vergleichende

*) 1000 Theile Ochsenfleischasche bestehen nach der Analyse von *Enderlin* aus:

Dreibasischphosphorsaurem Natron	45,100
Chlornatrium und Chlorkalium	45,936
Phosphorsaurem Kalk }	
Pposphorsaurer Bittererde }	6,840
Phosphorsaurem Eisenoxyd }	
	97,876

Die Fleischasche ist daher wesentlich verschieden von der des Fibrins, welches aus dem Blute erhalten wird, indem letztere keine lösliche Salze enthält. Dagegen kommt sie mit der Blutasche und wahrscheinlich mit der des coagulirten Albumins überein.

**) Wird zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist behandelt, und die weingeistige Lösung abgedampft, so bleibt ein rothbrauner durchscheinender Körper, welcher einen scharfen, der Fleischbrühe ähnlichen Geschmack besitzt, und von *Thenard Osmazom* (von ὀσμή Geruch und ζωμός Fleischsuppe) genannt worden ist, eine Benennug, welche später allen extractivartigen, Stickstoff-haltigen Materien des thierischen Körpers gegeben wurde, deren nähere Natur nicht näher bekannt ist, und die als Zersetzungsprodukte des durch die Lebensthätigkeit verbrauchten Materials zu betrachten sind. *Berzelius* hat schon vor *Thenard* gezeigt, dass die Extract-artige Materie des

chemische Untersuchung von Fleisch verschiedener Thiere. Herrenberg 1841), aus welcher folgendes zu erwähnen ist:

	Ochsen-fleisch.	Kalb-fleisch.	Junges Schweine-fleisch.	2 jähriges Schweine-fleisch.	Fleisch v. Cyprinus nasus.	Fleisch v. Cyprinus carpio.
Wasser	77,50	75,70	70,98	72,18	80,00	76,70
Albumin u. Cruor	4'30	2,34	3,45	4,20	2,77	2,35
Alkoholextract	1,32	1,75	3,31	1,55	1,38	2,00
Wasserextract	1,80	1,14	2,06	1,65	2,15	1,70
Fibrin	15,00	19,00	21,00	20,30	13,50	17,18
Fett u. Verlust	0,08	0,07	0,10	0,12	0,09	0,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Fleisch der Schweine unterscheidet sich vom Kalb- und Ochsenfleisch, besonders durch einen grösern Gehalt von Fibrin und Zomidin.

Muskelfleisches aus verschiedenen Stoffen besteht, und er versteht unter Fleischextract das Gemenge derselben (Lehrbuch 9; 575.). Nach *Berzelius* sollen Milchsäure und milchsaure Salze die Hauptbestandtheile dieses Extractes ausmachen. Unter *Alkoholextract* verstheht *Berzelius* die in Weingeist von 0,833 spez. Gewicht löslichen Theile, und unter *Wasserextract*, die in Wasser löslichen Theile des Fleischextractes. Im Wasserextract findet sich besonders ein Stoff vor, welche der Fleischbrühe und dem gebratenen Fleische den Geschmack ertheilt, und desshalb Zomidin (von ζωμιδιον, Fleischsuppe) genannt worden ist.

Ferner hat *Chevreul* in dem Wasserextracte einen Stoff, welcher die Fähigkeit besitzt, zu krystallisiren, das *Kreatin* (von κρεας, Fleisch) entdeckt. Die Hauptresultate der *Berzelius*'schen Untersuchung sind folgende:

1) *Alkoholextract des Fleisches.* Der trockne Rückstand des Alkoholextracts besteht aus *einem* im *Wasser-freien Weingeist löslichen* und aus *einem* in demselben *unlöslichen Theil.*

a. *Der in Wasser-freiem Weingeist lösliche Theil.* Nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt eine halbflüssige Substanz zurück, welche einen unbestimmten, scharfen und salzigen Geschmack besitzt, anfangs nach angebranntem Brode riecht, und nach einiger Zeit in der wässerigen Lösung einen urinösen Geschmack annimmt. Die wässerige Lösung besitzt eine gelbe Farbe, sie wird von Gerbstoff, Sublimat, essigsaurem und salpetersaurem Silberoxyd nur schwach getrübt; Bleiessig hingegen bewirkt einen starken Niederschlag. Diese Extract-artige Materie enthält zwei bestimmt verschiedene organische Materien, von denen die eine durch Sublimat, und die andere hierauf durch Bleiessig gefällt wird.

α. *Durch Sublimat fällbare Substanz.* Wird der gelbe Niederschlag, welcher durch Sublimat erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine gelbe Lösung von unbestimmtem Geschmach und saurer Reaction. Wird diese Lösung durch kohlensaures Bleioxyd gesättigt, und hierauf verdunstet, so löst aus dem trocknen Rückstand Wasser die

Das Fleisch von jungen Thieren hält mehr in Weingeist, und das von ältern mehr in Wasser lösliche Theile; auch soll das Fleisch der erstern fast nur Natronsalze, und das der letztern fast nur Kalisalze enthalten. Das Fibrin junger Thiere ist in Säuren leichter löslich, als das der alten, und desshalb auch leichter verdaulich.

Extract-artige Materie mit gelber Farbe auf. Diese Lösung ist fast geschmacklos; sie gibt mit Sublimat einen orangegelben Niederschlag, welcher aus *Sublimat* und der extractiven Materie besteht, sich in reinem Wasser in geringer Menge löst, aber in demselben bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat ganz unlöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen Niederschlag, welcher aus Chlorsilber und der Extract-artigen Substanz besteht; überhaupt hat dieselbe eine grosse Neigung sich mit den Salzen zu verbinden. *Bleizucker* und *einfach Chlorzinn* bewirken keine und *Bleiessig* nur eine schwache Trübung, wenn sie mit der wässerigen Lösung zusammengebracht werden. Gerbstoff fällt die Materie.

β. Durch Bleiessig fällbare Substanz. Wird nach der Fällung durch einen Ueberschuss von Sublimat die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, so wird ein schwach gelblicher Niederschlag gebildet, welcher aus Chlorblei und milchsaurem (?) Bleioxyd, vereinigt mit der Extract-artigen Substanz, besteht. Wird der gewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene stark saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, dann verdunstet, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird nach dem Abdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, eine gelbe durchsichtige Masse erhalten, welche von keinen der eben erwähnten Reagentien gefällt wird, und sich begierig mit den Salzen verbindet.

b. *Der in Wasser-freiem Weingeist unlösliche Theil* ist eine undurchsichtige klebrige Masse. Weingeist von 0,833 spez. Gewicht trennt dieselbe in 2 Theile. Der in Weingeist lösliche Theil erscheint nach dem Verdunsten als eine Extract-artige Masse von unbestimmtem Geschmack; sie wird vom Bleizucker und einfach Chlorzinn nicht gefällt, und von Sublimat und Gerbstoff nur unbedeutend getrübt.

Der in Weingeist von 0,833 spez. Gewicht lösliche Theil ist hellbraun und in Wasser mit brauner Farbe löslich. Er enthält Kochsalz und zwei organische Stoffe, von denen der eine durch Sublimat, der andere durch Chlorzinn gefällt wird.

α) Durch Sublimat fällbare Substanz. Wird der dunkelbraune Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine dunkelbraune, sauer reagirende Lösung. Wird dieselbe verdunstet und dann mit Wasserfreiem Weingeist vermischt, so fällt ein braunes Magma zu Boden, von unbestimmtem, etwas bitterm Geschmack. Die wässerige Lösung dieser Substanz wird durch Sublimat und Gerbstoff stark gefällt; essigsaures Bleioxyd, einfach Chlorzinn und salpetersaures Silberoxyd bewirken aber in

Das Fleisch geht im frischen Zustande bei einer Temperatur von 15—20 sehr schnell in Fäulniss über, und entwickelt einen unangenehmen Geruch, der in dem Verhältniss als die Fäulniss voranschreitet, unerträglich wird. Wie die Fäulniss verhindert werden kann, ist §. 191

---

derselben keinen Niederschlag. Wird die Lösung mit einfach Chlorzinn vermischt und dann Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag von Zinnoxydul, mit welchem sich die organische Materie vollständig verbunden hat.

β) Durch einfach Chlorzinn fällbare Substanz. Wird die, von dem durch Sublimat gebildeten Niederschlag, abfiltrirte gelbe Flüssigkeit mit einfach Chlorzinn vermischt, so entsteht ein farbloser Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine fast farblose Lösung ohne Geschmack gibt, die weder durch Bleiessig noch Gerbstoff gefällt wird.

2) *Wasserextract des Fleisches.* Derjenige Theil, welcher nach Behandlung mit Weingeist von 0,833 spez. Gewicht ungelöst zurückbleibt, ist eine braune, undurchsichtige Masse, welche einen angenehmen Geschmack nach Fleischbrühe besitzt und sauer reagirt. Wird die freie Milchsäure (?) mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, und nach dem Abdampfen der Syrup-artige Rückstand mit Weingeist von 0,833 behandelt, so lösen sich neben milchsaurem Ammoniak (?) 2 Extract-artige Substanzen.

Der Rückstand, welcher nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Weingeist, erhalten wird, ist das eigentliche Wasserextract und besteht aus 4—5 verschiedenen Stoffen: 1) aus den eben erwähnten zwei Extract-artigen Substanzen, 2) aus einer durch Bleizucker fällbaren Substanz — *Zomidin* — 3) aus einer Gummi-artigen Masse, welche aus der vom Zomidin getrennten Flüssigkeit durch Bleiessig niedergeschlagen wird, 4) aus einer Substanz, welche aus Bleizucker haltiger Flüssigkeit nicht durch Bleiessig gefällt wird, aber durch Weingeist aus der nach Verdunstung der Flüssigkeit zurückbleibenden Salze abscheidbar ist und 5) aus einer, mit den essigsauren Salzen in Weingeist löslichen, und durch Sublimat und Gerbstoff fällbaren Materie. Von diesen Stoffen ist das *Zomidin* der interessanteste.

Zomidin.

Das eigentliche Wasserextract wird in Wasser gelöst und mit Ammoniak und essigsaurer Baryterde zersetzt. Es entsteht ein braun gefärbter Niederschlag, welcher aus Zomidin und basisch phosphorsaurer Baryterde besteht. Durch Ammoniak kann diesem Niederschlag nur ein Theil Zomidin entzogen werden. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, und die frei gewordene Essigsäure von Zeit zu Zeit mit verdünntem Ammoniak gesättigt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird einigemal mit Wasser ausgewaschen, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, sauer reagirende Lösung wird, nach der Sättigung mit Ammoniak, verdunstet und der Rückstand mit Weingeist von 0,833 spez. Gewicht behandelt, welcher die Salze auszieht und das Zomidin zurücklässt.

angegeben. In den übrigen Verhältnissen kommt das Fleisch ganz mit dem Fibrin überein.

Ueber die Veränderungen, welche der Muskelfaserstoff in der Zusammensetzung bei seiner Consolidation erleidet, haben *Fellenberg* und *Valentin* Untersuchungen angestellt. Die erhaltenen Resultate sind jedoch von der Art, dass sie füglich übergangen werden können (*L. R. Fellenberg*, fragment de récherches comparées sur la nature constitut. de différentes sortes de fibrin du cheval dans l'état normal et pathologique. Berne 1841).

Die mittlere oder elastische Haut der Arterien.

§. 482. Die mittlere Haut der Arterien, die Tunica media et elastica, oder die Ringfaserhaut (*Henle*) wurde von *Scherer*, nachdem sie mit Aether und Weingeist ausgekocht und bei 100° getrocknet worden, analysirt. Derselbe fand sie zusammengesetzt aus:

Eigenschaften. Das Zomidin erscheint in Gestalt eines braunen Extractes, welches beim Trocknen hart wird, und sich an der Luft nicht verändert. Es besitzt einen starken Fleischgeschmack, der besonders hinten im Schlunde zu bemerken ist. Wird die verdünnte wässerige Lösung erwärmt, so verbreitet es denselben Geruch. In Wasser löst sich das Zomidin in allen Verhältnissen; Weingeist schlägt es aus der wässerigen Lösung nieder. Bei der trocknen Destillation entwickelt es Stickstoff-haltige Produkte. Essigsaures Bleioxyd, einfach Chlorzinn und salpetersaures Silberoxyd bewirken in der Zomidinlösung einen braungelben Niederschlag. Der Bleiniederschlag ist ein wenig in Wasser löslich, und besitzt den Geschmack des Zomidins. Der Niederschlag, den Bleiessig erzeugt, ist in Wasser unlöslich. Sublimat bewirkt keine, und Gerbstoff nur eine unbedeutende Trübung.

Das sogenannte Osmazon, welches aus den eben genannten Stoffen besteht, findet sich auch in der Fleischbrühe und in verschiedenen Secreten. Auch will *Vauquelin* aus Agaricus campestris, theogalus, bulbosus und muscarius, Osmazon gefunden haben.

Kreatin.

Werden nach *Chevreul* die Flüssigkeiten des Fleisches verdunstet, und wird der Rückstand, nach dem Auswaschen mit Weingeist, in Wasser gelöst, so krystallisirt das Kreatin aus der eingedampften Flüssigkeit nach einiger Zeit, und kann von den übrigen Extract-artigen Stoffen befreit werden. Dasselbe ist farblos, geschmacklos, krystallisirt wie Kochsalz, reagirt weder sauer noch basisch. Bei der trocknen Destillation gibt es Ammoniak-haltige Produkte. Das Kreatin scheint jedoch nicht immer im Fleisch vorzukommen, *Berzelius* konnte dasselbe nicht erhalten.

				Venöses Fibrin.
Kohlenstoff	53,95	53,39	53,33	54,90
Wasserstoff	7,07	6,97		6,95
Sauerstoff	23,82	24,27	.	22,26
Stickstoff	15,36	15,36		15,89
	100,00	100,00		100,00

Aschengehalt 1,7 %.

Die mittlere Arterienhaut weicht demnach von der Zusammensetzung des venösen Fibrins nicht sehr ab, und unterscheidet sich wesentlich von den Leim- und Chondrin-gebenden Geweben. Nach der Formel von *Liebig* für das Proteïn kann dasselbe als Proteïn betrachtet werden, zu welchem die Bestandtheile von 2 At. Wasser getreten sind. *Scherer* gibt daher für die Arterienhaut die Formel:

$N_6\ C_{48}\ H_{38}\ O_{16}$

100 Theile N 15,60 C 53,91 H 6,96 O 23,53.

oder:

1 At. Proteïn $N_6\ C_{48}\ H_{36}\ O_{14}$

+ 2 „ Wasser $H_2\ O_2$

$N_6\ C_{48}\ H_{38}\ O_{16}$.

Chemisch unterscheidet sich jedoch die mittlere Arterienhaut wesentlich vom Fibrin. Nach *Eulenberg* (de tela elastica. Berol. 1836) wird die Arterienhaut nach dem Trocknen dunkelbraungelb, hart und spröde; sie nimmt aber im Wasser ihr früheres Ansehen wieder an; sie fault leicht an der Luft, und soll nach längerem Kochen mit Wasser zum Theil in Leim übergehen. *Eulenberg* erhielt von 30 Gran trockner Haut nach 84stündigem Kochen 11 Gran trocknen Leim, welcher sich in Wasser zu einer gelatinirenden Flüssigkeit löste. Sie ist in Essigsäure, in welcher sie aufquillt, unlöslich; concentrirte Mineralsäuren verwandlen sie unter Zersetzung in einen Brei, in verdünnten ist sie bei mässiger Erwärmung leicht löslich; die Lösung gibt aber weder mit Kali noch mit Cyaneisenkalium einen Niederschlag. Nach *Valentin* ist die Arterienhaut in Essigsäure löslich, und die Lösung gibt mit Cyaneisenkalium einen schwachen Niederschlag (*Müller's* Archiv, 1838; 199). Die salzsaure und schwefelsaure Lösung gibt nach *Eulenberg* mit Gerbstoff einen Niederschlag. Kaustisches Kali löst die Arterienhaut zu einer unklaren, ungefärbten Flüssigkeit auf, in welcher Säuren keinen Niederschlag hervorbringen. Wird zu einer gesättigten Lösung der Arterienhaut in einer Säure concentrirtes Kali gesetzt, so entsteht nach *Berzelius* eine schwache Trübung. Die Arterienhaut ist ferner in Salpetersäure vollständig löslich.

Nach *Eulenberg* verhält sich die innere Haut der Arterien, welche sich der Länge nach abziehen lässt, chemisch wie die mittlere Arterienhaut. 19 Gran dieser Substanz gaben nach 36 Stunden langem Kochen 2 Gran Leim.

Horngebilde.

1. *Die Oberhaut (Epithelium), Nägel, Horn, Klauen.*

§. 488. Die äussere Haut, welche die ganze Körperfläche umgibt, besteht aus mehrern Schichten: 1) aus der Epidermis oder der Oberhaut, 2) aus der Rete Malpighii, 3) aus der intermediären Haut und 4) aus der eigentlichen Lederhaut, Cutis.

Die Oberhaut (*Epithelium*) besteht aus Zellen mit einem Kerne von verschiedenen Formen, sie ist Gefäss- und Nerven-frei. Die Zelle der Oberhaut ist meistens Wasser-hell und farblos, oft auch mit kleinen Pünktchen besetzt, und enthält wahrscheinlich eine lymphatische Flüssigkeit. Nach der Form der Zelle können 3 Arten der Oberhaut unterschieden werden. *Henle* (Allgemeine Anatomie, 223) unterscheidet

1) *Pflasterepithelium.* Es ist die verbreitetste Form. Es überzieht die innern Wände von Höhlen, in denen Eingeweide beweglich aufgehängt sind, und die äussere Oberfläche der Eingeweide, welche frei in diesen Höhlen liegen; es bildet daher die innere Oberfläche der Blut- und Lymphgefässe, vieler Schleimhäute und seröser Säcke etc.

2) *Cylinderepithelium.* Es kommt beim Menschen nur auf Schleimhäuten vor, und zwar auf der Schleimhaut des Darmkanals von der Kardia an bis zur Afteröffnung und auf der Schleimhaut der männlichen Geschlechtstheile. Es findet sich ferner auf der innern Oberfläche der Ausführungsgänge der meisten Drüsen.

3) *Flimmerepithelium*, welches die Oberfläche der Respirationsorgane, der weiblichen Genitalien u. s. w. bildet.

Die *Oberhaut* bildet das *membranartige Horngebilde.* Die Substanz, welche die Hauptmasse der Epidermis bildet, wird *Hornstoff* genannt. Nach *John* enthalten 100 Theile 93—95 Theile Hornstoff, 5,0 Theile Gallert-artige Materie und 1,5 Theile Fett, phosphorsaure und schwefelsaure Salze etc.

Die Zusammensetzung des membranartigen Horngebilde ist nach *Scherer*:

$N_7\ C_{48}\ H_{39}\ O_{17}$ (?)

100 Theile	N 17,469	C 51,718	H 6,869	O + S 23,953
gefunden	N 17,226	C 51,036	H 6,801	O + S 24,938
„	N 17,225	C 50,752	H 6,761	O + S 25,262

Aschengehalt 1 %.

Zur Analyse diente die mit Aether und Weingeist ausgekochte Oberhaut der Fusssohlen. Die Epidermis geht nicht in Fäulniss über, sie schmilzt in hoher Temperatur ohne sich aufzublähen, und brennt mit heller Flamme. Im papinianischen Topfe mit Wasser erhitzt, verwandelt sie sich in eine schleimige Substanz; sie bildet aber keinen Leim. Von der Salpetersäure wird sie gelb gefärbt (Xanthoproteïnsäure?). Von concentrirter Schwefelsäure wird sie nach und nach aufgelöst, aber nicht von Essigsäure.

Die *Nägel*, das *Horn*, die *Klauen*, (überhaupt das *compacte Horngebilde*) kommen in Beziehung auf Structur mit der Oberhaut überein; die grössere Härte der Nägel soll durch phosphorsauren Kalk bedingt sein, was aber durch die Analyse nicht bestätigt wird. Auch in der Zusammensetzung findet keine Verschiedenheit statt. *Scherer* analysirte das Büffelhorn (Analysen 1, 2, 3 u. 4) und die Nägel (5) und erhielt folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	51,990	51,192	51,620	51,540	51,089
Wasserstoff	6,717	6,597	6,754	6,779	6,824
Sauerstoff u. Schwefel	24,009	24,975	24,342	24,397	25,186
Stickstoff	17,284	17,284	17,284	17,284	16,901
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Aschengehalt des Horns 0,7 %, der Nägel 0,5 %.

An die Horngebilde schliesst sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung noch an: die das *Eiweiss umhüllende und die innere Schale des Eies umkleidende Haut*. Sie besteht nach *Scherer* aus:

N 16,761 C 50,674 H 6,608 O + S 25,957.

Werden die Horngebilde in Kali gelöst, so entwickelt sich Ammoniak. Wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, und dann destillirt, so geht Essigsäure über.

Wird die alkalische Lösung von Horn durch wenig Essigsäure gefällt, so schlägt sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Proteïn nieder; *Scherer* fand dasselbe zusammengesetzt aus:

N 15,593 C 55,408 H 7,238 O 21,761

N 15,593 C 50,291 H 7,082 O 23,034.

Wird der zuerst durch wenig Essigsäure entstandene Proteïn-Niederschlag abfiltrirt, und zu dem Filtrat noch mehr Essigsäure gesetzt so entsteht abermals ein Niederschlag, welcher nach *Scherer* aus:

N 14,801 C 53,516 H 7,168 O 24,515

N 14,801 C 53,536 H 6,956 O 24,774

besteht. Diess ist die Zusammensetzung des Bi-oxy-proteïns (m. s. Haare). Das Horngebilde lässt sich als eine Verbindung von Tri-oxy-proteïn mit Ammoniak betrachten. Nach der Formel von *Liebig* für das Proteïn wäre

	1 At.	Proteïn	$N_6\ C_{48}\ H_{36}\ O_{14}$
+	1 „	Ammoniak	$N\ H_3$
+	3 „	Sauerstoff	O_3
=	1 „	Horngebilde	$N_7\ C_{48}\ H_{39}\ O_{17}$

Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die genannten Horngebilde in der Zusammensetzung mit den Haaren übereinkommen, und aus einer Schwefelproteïnverbindung + einem Leim-gebenden Stoff bestehen, indem die Reactionen die gleichen sind.

2. *Haare, Wolle, Federn.*

§. 484. Nach den microscopischen Untersuchungen von *Henle* bestehen die Haare aus verschiedenen Theilen: aus der eigentlichen Rindensubstanz und aus dem innern Mark. Nach den Analysen von *Scherer* haben die Haare dieselbe Zusammensetzung wie die Horngebilde. Mit den Analysen von *Scherer* stimmen die Resultate, welche *Lear* (Anal. der Pharmacie 45; 147) erhalten, überein. Die durch Weingeist und Aether gereinigten Haare, wodurch denselben Margarin, Margarinsäure, Oleïn, ein in Wasser löslicher brauner Stoff, Chlornatrium, Chlorkalium und milchsaures Ammoniak entzogen wird, bestehen aus:

	Scherer.				*Lear.*	
	1.	2.	3.	4.		
Kohlenstoff	51,529	50,652	50,622	49,935	50,12	50,65
Wasserstoff	6,687	6,766	6,613	6,631	6,33	6,36
Sauerstoff } Schwefel }	23,848	24,643	24,829	25,498	21,03	20,81
					4,99	5,00
Stickstoff	17,963	17,963	17,963	17,963	17,52	17,14
	100,100	100,100	100,100	100,100	100,00	100,00.*)

*) Zu 1. wurden Barthaare (Aschengehalt 0,72 %), zu 2. Kopfhaare von blonder Farbe (Aschengehalt 0,8 %), zu 3. Kopfhaare von brauner Farbe und zu 4. schwarze Haare eines Mexikaners (Aschengehalt 2,0 %) benutzt.

Die unorganischen Bestandtheile der Haare auf 100 Theile sind nach *Lear*:

Farbe.	Asche.	Lösliche Theile.	Eisenoxyd.	Unlösliche Theile.
Braunes Haar	0,54	0,17	0,058	0,812
„	1,10	0,51	0,395	0,200
„	0,32	—	—	—
Schwarzes Haar	1,02	0,29	0,214	0,516
„	1,15	—	—	—
Rothes Haar	1,30	0,93	0,170	0,200
„	0,54	0,27	0,275	0,000
„	1,85	—	—	—
Graues Haar	1,00	6,24	0,232	0,528
„	0,75	—	—	—

Die löslichen Theile sind: Chlornatrium, schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Bittererde. Die unlöslichen bestehen aus phosphorsaurem Kalk und Kieselerde.

Nach den Untersuchungen von *Lear* bestehen die Haare ihrer Hauptmasse nach:

a. *aus einem den Leim-gebenden Geweben sich anschliessenden Bindestoff*, der aber in der Zusammensetzung von denselben abweicht und wahrscheinlich der Formel $N_3\ C_{13}\ H_{10}\ O_5$ entspricht, und

b. *aus einer Schwefelproteïnverbindung, welche aus 1 At. Protein und 2 At. Schwefel* besteht.

Diese Proteïnverbindung der Haare wird wie alle Proteïnverbindungen beim Kochen mehr oder weniger unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Der grosse Schwefelgehalt der Haare *), der ungefähr 5 % beträgt, ist die Ursache, dass viele Metallsalze rothes und anders gefärbtes Haar schwärzen. Die Proteïnverbindung der Haare scheint keinen Farbstoff zu enthalten, sondern die Farbe derselben scheint durch eine verschiedene Anordnung der Theilchen bedingt zu werden; wenigstens konnte eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Haarbestandtheile bei verschiedenen Farben nicht nachgewiesen werden.

Die Haare enthalten ferner 0,4 % Eisenoxyd, welches nach *Lear* mit dem Proteïn ebenso chemisch verbunden ist, wie z. B. das Alkali in dem löslichen Caseïn. Sämmtliches Verhalten der Haare gegen Reagentien stimmt ganz mit dem überein, welches ein Körper zeigen muss, der aus Proteïn und dem genannten Leim-gebenden Stoff besteht. *Lear* stellt für die Haare die Formel

$$N_2\ C_{53}\ H_{41}\ O_{17}\ S_2 = N_5\ C_{46}\ H_{31}\ O_{12}\ S_2 + N_3\ C_{13}\ H_{10}\ O_5$$

oder Proteïn mit 2 At. Schwefel + Haar-Leim (s. oben) auf.

Salpetersäure zersetzt die Haare unter Bildung von Xanthoproteïnsäure.

Werden die Haare mit *Chlor* behandelt, so wird der Leim vollständig zerstört, und es bildet sich Proteïn-chlorige Säure, welche mit Ammoniak zusammengebracht, unter Entwicklung von Stickstoff, in Tri-oxy-proteïn übergeht.

In *Salzsäure* lösen sich die Haare beim Kochen langsam auf; es entsteht eine braune, immer dunkler werdende Flüssigkeit, indem sich Humin, Huminsäure und Salmiak bildet.

In *verdünnter Schwefelsäure* lösen sich braune Haare nach 1½ stündigem Kochen bis auf einige schwarze Flocken auf, welche wahrscheinlich aus dem Leim entstanden sind. Wird das Sieden mit verdünnter *Schwefelsäure* in einer Retorte vorgenommen, so enthält das Destillat Ameisensäure; Schwefelwasserstoff wird nicht entwickelt.

---

*) *Schwefelgehalt in 100 Theilen Haare.*

	Braunes Haar.	Schwarzes Haar.	Rothes Haar.	Graues Haar.
Schwefel	4,98	4,85	5,02	4,95
	5,44	5,24	—	4,63

Verdünnte Essigsäure vermindert auch nach langem Kochen die Haare nicht, sie werden aber brüchig und leicht zerreissbar, wahrscheinlich indem der Leim-artige Stoff eine Veränderung erleidet. Der Grund, dass sich das Proteïn der Haare nicht in Essigsäure löst, liegt nach *Lear* in dem grossen Schwefelgehalt derselben.

In *Kalilauge* lösen sich die Haare nach den Versuchen von *Scherer* und *Lear*, wie das Horn, unter Ammoniak-Entwicklung auf. Wird zu der alkalischen Lösung ein wenig Essigsäure gesetzt, so fällt Proteïn zu Boden. *Scherer* fand dasselbe zusammengesetzt aus:

N 15,727 C 54,746 H 7,129 O 22,398
N 15,727 C 55,150 H 7,197 O 21,926.

Ist das Proteïn gefällt, so schlägt ein grösserer Zusatz von Essigsäure aus der Lösung Bi-oxy-proteïn = $N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{14}$ nieder.

1 At.	Haarprotein	Pr	S_2		1 At. Oxy-prot.	Pr	O_2
+ 2 ,,	Kali	K_2	O_2	=	2 ,, Schwefelkalium	K_2	S_2
		$K_2\ Pr\ O_2\ S_2$				$K_2\ Pr\ O_2\ S_2$	

Dieses Bi-oxy-proteïn bildet sich ohne Zweifel, indem sich die 2 At. Schwefel, welche in dem Proteïn der Haare vorkommen, gegen 2 At. Sauerstoff austauschen.

Baryt und *Kalkwasser*, so wie *Ammoniak* verändern die Haare nicht.

Da die Produkte, welche durch die Einwirkung des Kalis auf die Haare entstehen, Produkte des Proteïns sind, so muss der Leim-artige Stoff gänzlich zerstört werden, und die Entwiklung von Ammoniak rührt ohne Zweifel von dem letztern her.

Das Epithelium, so wie die Klauen, das Horn etc. verhalten sich gegen Kali genau wie die Haare; die Zusammensetzung ist daher auch wahrscheinlich die gleiche (S. 564).

An die Haare schliesst sich zunächst die *thierische Wolle* an. Die Zusammensetzung ist nach *Scherer* die gleiche. Es besteht nämlich die mit Weingeist und Aether ausgekochte Wolle aus:

N 17,710 C 50,653 H 7,029 O + S 24,608 (Asche 2 %).

Nach *Chevreul* soll die Wolle aus einer eigenthümlichen Schwefel-haltigen Substanz bestehen, welcher der Schwefel durch schwache Kalkmilch entzogen werden kann. Dieser Schwefel ist aber in der Wolle ebenso gebunden wie in den Haaren.

Die *Federn* werden ebenfalls zu den hornartigen Gebilden gerechnet; nach *Scherer* enthalten sie aber weniger Sauerstoff. *Scherer* analysirte die mit Weingeist und Aether gereinigten und bei 100° getrockneten Federfahnen (Aschengehalt 1,8 %) und die ebenso behandelte Federspuhle (Aschengehalt 0,7 %) und fand sie zusammengesetzt aus:

			Federfahnen.		Federspuhle.	
48 At. Kohlenstoff	52,457	50,434	52,470	52,427	52,747
39 ,, Wasserstoff	6,958	7,110		7,213	
16 ,, Sauerstoff	22,866	24,774		22,468	
7 ,, Stickstoff	17,719	17,682		17,893	
	100,000	100,000		100,000.	

Das Verhalten der Federn zu Kali ist nicht bekannt; ob sie also Proteïn enthalten, ist noch zu erforschen.

3. *Das Gewebe der Hornhaut.* ?

§. 485. Die durchsichtige Membran, oder die Hornhaut, welche den vordern, kleinern Kugelabschnitt des Augapfels bildet, besteht aus 4 Häuten. Die erste, welche die Conjunctiva des Bulbus überzieht, ist eine Fortsetzung der Oberhaut (Epithelium). Die zweite ist die eigentlich *sogenannte Hornhaut* (Cornea), sie hängt sehr genau mit der Sclerotica, oder derjenigen Haut zusammen, welche die grössere Kugel oder den eigentlichen Augapfel umgibt. Die dritte Schicht der Hornhaut bildet eine sehr feste, Knorpel-artige Lamelle, die Membrana Demoursii oder Descementi; sie ist Structur-los, Glas-artig und durchsichtig. Die vierte Schicht ist einfaches Pflasterepithelium und endet in dem äussern Rande der Iris.

Die chemischen Verhältnissen der eigentlichen Hornhaut sind noch nicht gehörig ermittelt. In Wasser soll sie aufschwellen und sich in Leim verwandeln. Mit Salzsäure benetzt, wird sie sogleich undurchsichtig und schrumpft zusammen. In Essigsäure ist sie fast unlöslich, quillt aber in derselben auf. Diese Verhältnisse stimmen mit denen der Horngebilde im Allgemeinen überein (m. s. Leim-gebende Gewebe).

Oxy-proteïn.

Mulder: Erdm. u. March. Journal. 20; 340. 31; 287.
Lear: Annal. der Pharmaz. 45; 147.
Schröder: Erd. u. March. Journal. 31; 309.
Baumhauer; ibid. 31; 295.
Dumas u. *Cahours:* ibid.

§. 486. *Bildung und Vorkommen.* Das Proteïn besitzt die Fähigkeit noch Sauerstoff aufzunehmen, und mit demselben Verbindungen zu bilden, welche Oxy-proteïne genannt werden. Da das Proteïn zu den Verbindungen höherer Ordnung gehört, deren nähere Bestandtheile aber nicht bekannt sind, so lässt sich natürlich auch nicht angeben, worin die eigentliche Oxydation besteht. Es sind bereits drei Verbindungen des Proteïns mit Sauerstoff bekannt.

	Proteïn	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$
erstes	Proteïnoxyd	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{14}$
zweites	„	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{15}$
drittes	„	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{16}$.

Das erste, oder Bi-oxy-proteïn (Proteïndeutoxyd), bildet sich beim Kochen des Fibrins mit Wasser gleichzeitig mit dem zweiten oder dem Tri-oxy-proteïn (§. 421); es entsteht ferner bei der Zersetzung des Schwefelproteïns der Haare mittelst Kali (S. 567). Das zweite Proteïnoxyd bildet sich auch beim Kochen des Albumins mit Wasser, ferner bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Proteïn-chlorige Säure (§. 427), und die dritte Verbindung entsteht bei der Behandlung der Hefe mit Wasser (§. 452).

Beim Fibrin ist angegeben worden (§. 478; 4), dass das venöse selbst bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff absorbirt, indem sich Oxy-proteïnverbindungen bilden. Das erste und zweite Proteïnoxyd sind daher nach *Mulder* Bestandtheile des Blutes, gebildet durch Oxydation des Fibrins; im Entzündungszustande desselben sollen sie in weit grösserer Menge vorhanden sein, als im normalen. Die Entzündungskruste besteht nach *Mulder* aus dem ersten und zweiten Oxyde. Das Bi-oxy-proteïn ist der Hauptbestandtheil des Eigelbs; das Tri-oxy-proteïn findet sich im Eiter vor, und ist unter dem Namen Pijin schon länger bekannt. Auch der sogenannte Schleim ist wahrscheinlich Oxy-proteïn (s. Thierschleim). *)

(Dass sowohl Albuminose als Epidermose Bi-oxy-proteïne sind, ist Seite 506 in der Note angegeben. Auch stimmt die Zu-

*) *Simon* hat Eiter analysirt, der sich in der Harnblase einer Frau und in einer angeschwollenen lymphatischen Drüse bei einem Pferde (2) gebildet hatte, und fand ihn zusammengesetzt aus:

	1.	2.
Cholesterin-haltigem Fett	5,02	1,68
Albumin mit Knochenerde	40,02	16,46
Pijin, Globulin, Extractivstoff	17,00	—
Hämatin, Harnstoff etc.	10,06	—
Weingeistextract	1,03	2,94
Wasserextract	13,08	1,26
Wasser	911,09	976,60
	1000,00	1000,00.

Man vergleiche ferner die Untersuchungen von *Lehmann* und *Messerschmidt* über den Eiter (Erdm. u. March. Journal. 26; 105).

chemische Untersuchung von Fleisch verschiedener Thiere. Herrenberg 1841), aus welcher folgendes zu erwähnen ist:

	Ochsen-fleisch.	Kalb-fleisch.	Junges Schweine-fleisch.	2 jähriges Schweine-fleisch.	Fleisch v. Cyprinus nasus.	Fleisch v. Cyprinus carpis.
Wasser	77,50	75,70	70,98	72,18	80,00	76,70
Albumin u. Cruor	4'30	2,34	3,45	4,20	2,77	2,35
Alkoholextract	1,32	1,75	3,31	1,55	1,38	2,00
Wasserextract	1,80	1,14	2,06	1,65	2,15	1,70
Fibrin	15,00	19,00	21,00	20,30	13,50	17,18
Fett u. Verlust	0,08	0,07	0,10	0,12	0,09	0.07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Fleisch der Schweine unterscheidet sich vom Kalb- und Ochsenfleisch, besonders durch einen grösern Gehalt von Fibrin und Zomidin.

Muskelfleisches aus verschiedenen Stoffen besteht, und er versteht unter Fleischextract das Gemenge derselben (Lehrbuch 9; 575.). Nach *Berzelius* sollen Milchsäure und milchsaure Salze die Hauptbestandtheile dieses Extractes ausmachen. Unter *Alkoholextract* verstheht *Berzelius* die in Weingeist von 0,833 spez. Gewicht löslichen Theile, und unter *Wasserextract*, die in Wasser löslichen Theile des Fleischextractes. Im Wasserextract findet sich besonders ein Stoff vor, welche der Fleischbrühe und dem gebratenen Fleische den Geschmack ertheilt, und desshalb Zomidin (von ζωμιδιον, Fleischsuppe) genannt worden ist.

Ferner hat *Chevreul* in dem Wasserextracte einen Stoff, welcher die Fähigkeit besitzt, zu krystallisiren, das *Kreatin* (von κρεας, Fleisch) entdeckt. Die Hauptresultate der *Berzelius*'schen Untersuchung sind folgende:

1) *Alkoholextract des Fleisches.* Der trockne Rückstand des Alkoholextracts besteht aus *einem* im *Wasser-freien Weingeist löslichen* und aus *einem* in demselben *unlöslichen Theil.*

a. *Der in Wasser-freiem Weingeist lösliche Theil.* Nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt eine halbflüssige Substanz zurück, welche einen unbestimmten, scharfen und salzigen Geschmack besitzt, anfangs nach angebranntem Brode riecht, und nach einiger Zeit in der wässerigen Lösung einen urinösen Geschmack annimmt. Die wässerige Lösung besitzt eine gelbe Farbe, sie wird von Gerbstoff, Sublimat, essigsaurem und salpetersaurem Silberoxyd nur schwach getrübt; Bleiessig hingegen bewirkt einen starken Niederschlag. Diese Extract-artige Materie enthält zwei bestimmt verschiedene organische Materien, von denen die eine durch Sublimat, und die andere hierauf durch Bleiessig gefällt wird.

α. *Durch Sublimat fällbare Substanz.* Wird der gelbe Niederschlag, welcher durch Sublimat erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine gelbe Lösung von unbestimmtem Geschmach und saurer Reaction. Wird diese Lösung durch kohlensaures Bleioxyd gesättigt, und hierauf verdunstet, so löst aus dem trocknen Rückstand Wasser die

Das Fleisch von jungen Thieren hält mehr in Weingeist, und das von ältern mehr in Wasser lösliche Theile; auch soll das Fleisch der erstern fast nur Natronsalze, und das der letztern fast nur Kalisalze enthalten. Das Fibrin junger Thiere ist in Säuren leichter löslich, als das der alten, und desshalb auch leichter verdaulich.

Extract-artige Materie mit gelber Farbe auf. Diese Lösung ist fast geschmacklos; sie gibt mit Sublimat einen orangegelben Niederschlag, welcher aus *Sublimat* und der extractiven Materie besteht, sich in reinem Wasser in geringer Menge löst, aber in demselben bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat ganz unlöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen Niederschlag, welcher aus Chlorsilber und der Extract-artigen Substanz besteht; überhaupt hat dieselbe eine grosse Neigung sich mit den Salzen zu verbinden. *Bleizucker* und *einfach Chlorzinn* bewirken keine und *Bleiessig* nur eine schwache Trübung, wenn sie mit der wässerigen Lösung zusammengebracht werden. Gerbstoff fällt die Materie.

β. Durch Bleiessig fällbare Substanz. Wird nach der Fällung durch einen Ueberschuss von Sublimat die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, so wird ein schwach gelblicher Niederschlag gebildet, welcher aus Chlorblei und milchsaurem (?) Bleioxyd, vereinigt mit der Extract-artigen Substanz, besteht. Wird der gewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene stark saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, dann verdunstet, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird nach dem Abdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, eine gelbe durchsichtige Masse erhalten, welche von keinen der eben erwähnten Reagentien gefällt wird, und sich begierig mit den Salzen verbindet.

b. *Der in Wasser-freiem Weingeist unlösliche Theil* ist eine undurchsichtige klebrige Masse. Weingeist von 0,833 spez. Gewicht trennt dieselbe in 2 Theile. Der in Weingeist lösliche Theil erscheint nach dem Verdunsten als eine Extract-artige Masse von unbestimmtem Geschmack; sie wird vom Bleizucker und einfach Chlorzinn nicht gefällt, und von Sublimat und Gerbstoff nur unbedeutend getrübt.

Der in Weingeist von 0,833 spez. Gewicht lösliche Theil ist hellbraun und in Wasser mit brauner Farbe löslich. Er enthält Kochsalz und zwei organische Stoffe, von denen der eine durch Sublimat, der andere durch Chlorzinn gefällt wird.

α) Durch Sublimat fällbare Substanz. Wird der dunkelbraune Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine dunkelbraune, sauer reagirende Lösung. Wird dieselbe verdunstet und dann mit Wasser-freiem Weingeist vermischt, so fällt ein braunes Magma zu Boden, von unbestimmtem, etwas bitterm Geschmack. Die wässerige Lösung dieser Substanz wird durch Sublimat und Gerbstoff stark gefällt; essigsaures Bleioxyd, einfach Chlorzinn und salpetersaures Silberoxyd bewirken aber in

Lösung zur Trockne verdünstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und die heisse Lösung mit Weingeist vermischt, wodurch das Oxy-proteïn gefällt wird: durch mehrmaliges Behandeln mit kochenden Weingeist wird es von Salmiak gereinigt (S. 506). 2) Fibrin oder Albumin werden mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, die Lösung wird verdunstet, und der trockne Rückstand mit Weingeist ausgekocht, was zurückbleibt ist Tri-oxy-proteïn (S. 595). 3) Die Entzündungskruste des Blutes wird durch kaltes Wasser vom Serum befreit, und dann mit Wasser ausgekocht. Die wässerige Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heissem Weingeist vollständig extrahirt. *)

*) Nach *Mulder* besteht das aus Proteïn-chloriger Säure dargestellte Oxy-proteïn aus:

			gefunden.				
40 At. Kohlenstoff	51,45	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76
32 „ Wasserstoff	6,72	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76
16 „ Sauerstoff	26,93	26,56			28,36	
5 „ Stickstoff	14,90	15,37			14,87	
	100,00	100,00			100,00.	

Nach den Analysen von *Mulder* und *Baumhauer* besteht das durch Auskochen von Fibrin (1) und Albumin (2) und aus der Entzündungskruste (3) dargestellte Oxy-proteïn aus:

	1.			2.	3.
Kohlenstoff	51,69	51,63	51,84	51,99	51,48
Wasserstoff	6,64	6,48	6,78	6,60	6,56
Sauerstoff	26,58		26,71		26,96
Stickstoff	15,09		15,67		15,00
	100,00		100,00		100,00.

Wird die Entzündungskruste nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann mit Weingeist extrahirt, so besteht sie nach *Baumhauer* aus:

Kohlenstoff	52,53	52,95	52,68
Wasserstoff	6,93	7,04	6,90
Sauerstoff	25,03		
Stickstoff	15,51		
	100,00.		

Die Entzündungskruste ist demnach ein Gemenge von Bi- und Tri-oxy-proteïn. 100 Theile derselben mit Wasser ausgekocht gaben:

In Wasser lösliche Theile	14,2
„ „ unlösliche „	85,8
	100,0.

§. 490. *Eigenschaften.* Das durch Zersetzung der Proteïnchlorigen Säure dargestellte Tri-oxy-proteïn erscheint in Gestalt einer zerreiblichen Masse, die sich leicht zerreiben lässt, eine Bernstein-gelbe Farbe besitzt, und in Wasser untersinkt. In kaltem Wasser ist sie in geringer Menge, aber reichlicher in kochendem löslich; dagegen fast unlöslich in Weingeist und ganz unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird das Tri-oxy-protein nur in der Siedhitze durch Weingeist gefällt. Das aus dem Fibrin und der Entzündungskruste erhaltene Oxy-proteïn ist weiss von Farbe und in Wasser etwas leichter löslich.

Salpetersäure verwandelt das Tri-oxy-proteïn unter Entwicklung von Gasen in Xanthoproteïnsäure. In der wässerigen, mehr oder weniger concentrirten Lösung geben verdünnte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, gewöhnliche Phosphorsäure und Gerbsäure Niederschläge. In verdünnter Schwefel- und Salzsäure ist es in der Hitze löslich. Verdünnte Essigsäure bewirkt keinen Niederschlag.

Wird in eine Lösung von Tri-oxy-proteïn in überschüssigem Ammoniak oder Kali Chlor geleitet, so bildet sich anfangs auf der Oberfläche viel Schaum; später klärt sich die Flüssigkeit, und zuletzt entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen ganz mit der Proteïn-chlorigen Säure übereinkommt. Die Verbindung besteht bei 100⁰ getrocknet aus:

			gefunden.	
60 At.	Kohlenstoff	47,50	48,44	48,18
48 „	Wasserstoff	6,20	6,38	6,14
27 „	Sauerstoff	27,96	26,72	
7½ „	Stickstoff	13,75	12,98	
1 „	Chlor	4,59	5,47	
		100,00	100,00.	

$3\ (N_5\ C_{40}\ H_{32}\ O_{16}) + 2\ Chl\ O_3$.

Wird die ammoniakalische Lösung dieser Chlorverbindung verdunstet, und der Rückstand mit Wasser und Weingeist ausgezogen, so bleibt unverändertes Tri-oxy-proteïn zurück. Dasselbe enthält C 51,54 — C 51,45 und H 6,88 — H 6,72 (*Schröder*).

§. 491. *Verbindungen mit den Basen.* Das Tri-oxy-proteïn löst sich in Kali, Natron, Ammoniak und reinem Baryt. In der wässerigen Lösung bewirken Sublimat, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und Eisenoxydul, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und anderthalb Chloreisen Niederschläge. Dagegen gibt die wässerige Lösung mit neutralen Kali- und Natronsalzen, mit Chlorbaryum und

Chlorammonium und mit Cyaneisenkalium keinen Niederschlag (*Mulder*).

Tri-proteïn-Bleioxyd. Die Auflösung des Tri-proteïn-oxyds in Ammoniak wird, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Der erhaltene flockige, braune Niederschlag besteht nach dem Auswaschen mit Wasser und bei 120° getrocknet aus:

			gefunden.	
80 At.	Kohlenstoff	46,44	45,21	44,76
63 „	Wasserstoff	5,97	5,96	5,70
31 „	Sauerstoff	23,56	23,55	
10 „	Stickstoff	13,44	14,00	
1 „	Bleioxyd	10,59	11,55	
		100,00	100,00.	

PlO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15} + HO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15} (*Schröder*).

Die *Kupferverbindung* wurde von *Mulder* und die *Silberverbindung* von *Schröder* analysirt:

			gefunden.				gefunden.
80 At.	C	49,86	49,75	80 At.	C	46,24	45,51
63 „	H	6,41	6,46	63 „	H	5,94	6,01
31 „	O	25,27	25,28	31 „	O	23,45	24,70
10 „	N	14,42	14,87	10 „	N	13,39	12,85
1 „	CuO	4,04	3,64	1 „	AgO	10,98	10,93
		100,00	100,00.			100,00	100,00.

CuO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15} + HO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15}.

AgO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15} + HO, N_5 C_{40} H_{31} O_{15}.

Aus diesen Verbindungen ergibt sich für das Tri-oxy-proteïn die Formel: N_5 C_{40} H_{31} O_{15} + HO.

Die Eigenschaften der *dritten Verbindung des Proteïns mit Sauerstoff* = N_5 C_{40} H_{31} O_{20} sind von *Mulder* noch nicht angegeben worden.

Hämatin.

Blutfarbstoff.

N_3 C_{44} H_{22} O_6 Fe.

Atomgewicht H = 1. 409,47 O = 100. 5108,01.

100 Theile: N 10,40 C 65,84 H 5,37 O 11,75 S 6,64 *).

*) Das Hämatin ist von *Mulder* analysirt worden. Zu den Analysen 1, 2 u. 3 diente Hämatin aus arteriellem, zu 4 aus venösem Ochsenblut und zu 5 Hämatin aus gemengtem Schafblute.

Gmelin u. *Tiedemann:* Die Verdauung 1. Vorwort 13.
Lecanu: Annal. der Pharmaz. 26; 80.
Mulder: Bulletin de Néerlande 1839; 74. Erdm. u. March. Journal. 32; 186. Physiologische Chemie 353.
Simon: Archiv für Pharmaz. 18; 35.
Scherer: Zeitschrift für rationelle Medizin. 1; 288. Annal. d. Pharmaz. 40; 30.
Bruch: Zeitschrift für rationelle Medizin. 1; 440.
Hunefeld: Erdm. Journal. 8; 547.
Henle: Allgemeine Anatomie.
Sanson: Journal de pharmacie. 21; 420.
Goudoever: Erdm. u. March. Journal. 32; 186.
Berzelius: Lehrbuch. 9; 60.

§. 492. *Vorkommen.* Im Blute warmblütiger Thiere findet sich eine unzählige Menge gefärbter Küchelchen, die Blutkörperchen, welche den dritten Hauptbestandtheil des Blutes ausmachen. Diese Blutkörperchen sind Zellen, und bestehen aus der Zellenmembran, in deren Wand der Zellenkern sich befindet, und aus dem gefärbten Inhalte. Dieser letztere enthält einen eigenthümlichen Farbstoff, das Hämatin verbunden mit einer Proteïnverbindung, welche nach *Gmelin*, *Henle* u. a. lösliches Albumin ist, nach *Berzelius* aber eine besondere Proteïnverbindung darstellt, welche er *Globulin* genannt hat. Die Verbindung des Hämatins mit dieser Proteïnverbindung ist das eigentliche Blutroth oder Cruor; wird diese Verbindung durch Auflösungsmittel den Zellen entzogen, so bleiben die äussern Hüllen ungefärbt zurück.

Das reine Hämatin hat *Lecanu* zuerst dargestellt, nachdem bereits *L. Gmelin* mehrere Jahre früher gezeigt hatte, dass das

---

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	66,49	65,91	66,20	65,73	65,90
Wasserstoff	5,30	5,27	5,44	5,28	5,27
Sauerstoff	11,01		11,15	11,97	
Stickstoff	10,54		10,46	10,57	10,61
Eisen	6,66	6,58	6,75	6,45	
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die gefundene Quantität Eisen entspricht 9,61; 9,74; 9,50; 9,30 Eisenoxyd. Hämatin, welches mehrere Tage mit Salzsäure digerirt wurde, gab 9,49 % Eisenoxyd. *Lecanu* fand im Hämatin von Menschenblut von vier verschiedenen Inidviduen 10 % Eisenoxyd = 6,934 Eisen; Ochsenblut gab 12,9 % Eisenoxyd = 8,89 Eisen und Hühnerblut 8,34 Eisenoxyd = 5,75 Eisen. *Simon* erhielt 12,5 % Eisenoxyd. Aus Hauerblut erhielt *Lecanu* 8,34 % Eisenoxyd. Nach *Mulder* ist jedoch die Menge Eisen stets die gleiche (Erdm. u. March. Journal. 22; 111).

Blutroth eine Verbindung ist von Farbstoff mit einer Eiweissähnlichen Materie. Das von *Gmelin* erhaltene Hämatin enthielt noch etwas Säure. Die von demselben angegebene Darstellungsmethode benutzte *Lecanu*; er schied die vorhandene freie Säure ab, und wurde dadurch der Entdecker des chemisch reinen Hämatins. *Mulder* bestätigte, dass das Hämatin im Blutrothe mit einer Proteinverbindung vereinigt, und *Simon* glaubte aus seinen Versuchen annehmen zu können, dass die Proteïnverbindung Caseïn sei. *Berzelius* unterscheidet ein lösliches und ein unlösliches (geronnenes) Hämatin; das erstere komme nur im Blutroth vor, und gehe bei der Darstellung in dem unlöslichen Zustande über. *Hünefeld* glaubt das Hämatin im nicht geronnenen Zustand rein erhalten zu haben. *Mulder* nimmt eine solche Unterscheidung nicht an. Alle Angaben beziehen sich auf das unlösliche Hämatin.

§. 493. *Darstellung.* 1) Nach *Berzelius* (Lehrbuch 9; 68) wird das Hämatin am besten auf folgende Weise dargestellt: Arterielles oder venöses frisch gelassenes Blut wird mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, wodurch die Blutkörperchen sich absetzen, während das Fibrin und Albumin gelöst bleiben. Die erstern werden auf einem Filter gesammelt, welches zuvor mit Salzsäure angefeuchtet wurde. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Blutkörperchen werden mit Weingeist und ein wenig Schwefelsäure gekocht, und die Operation so oft wiederholt, bis die schwefelsaure Proteïnverbindung grauweiss zurückbleibt. Die weingeistigen Lösungen werden noch warm mit etwas kohlensaurem Ammoniak vermischt, wodurch etwas Protein und schwefelsaures Ammoniak gefällt wird. Die vom Niederschlag abfiltrirte weingeistige Lösung von Hämatin-Ammoniak wird verdunstet oder destillirt; in dem Verhältnisse als das Ammoniak entweicht, scheidet sich das Hämatin aus, welches auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und durch Behandlung mit Aether von anhängendem Fett befreit wird.

2) Nach *Simon* wird frisches durch Quirlen vom Faserstoff befreites Blut bis zum Kochen erhitzt; die geronnene Masse wird auf einem Wasserbade vollständig ausgetrocknet, hierauf mit Aether und zuletzt mit Weingeist ausgekocht. Aus der heissen weingeistigen Lösung schlägt sich nach dem Erkalten das Blutroth in Flocken nieder. Diese werden mit Weingeist und einigen Tropfen Schwefelsäure übergossen, die erhaltene Lösung wird verdunstet und von Zeit zu Zeit etwas Wasser hinzugefügt, wodurch das schwefelsaure Hämatin abgeschieden wird. Dasselbe

wird in Ammoniak-haltigem Weingeist gelöst, und das überschüssige Ammoniak genau durch Schwefelsäure gesättigt; hierauf wird filtrirt und die Lösung verdunstet, wobei das Hämatin rein in Gestalt von schwarzen Flocken sich ausscheidet.

3) Trocknes Blut wird fein zerrieben und in einem Destillationsapparate 7—8mal mit Aether ausgekocht. Der vom Fett befreite Rückstand wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgekocht, und während des Kochens so viel mit kaltem Weingeist verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, dass sämmtlicher Weingeist einen merklich sauern Geschmack erhält. Das Auskochen mit gesäuertem Weingeist wird 3—4mal wiederholt. Die dunkelgefärbten weingeistigen Lösungen werden mit Ammoniak übersättigt, sodann vom schwefelsauren Ammoniak abfiltrirt, und der Weingeist auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Der trockne Rückstand wird zerrieben, und so lange mit Aether extrahirt, als sich derselbe noch braun färbt. (Der Aether nimmt noch Fett und einen eigenthümlichen Farbstoff, das Hämapheïn, auf.) Das Hämatin wird hierauf mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen, welcher denselben noch etwas Hämapheïn entzieht (*Simon*).

4) *Lecanu* befreit den Blutkuchen durch Löschpapier vom Serum, zerschneidet denselben in dünne Scheiben und laugt ihn mit Wasser aus. Die gefärbte Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgewaschen, dann durch kalten Weingeist von der freien Schwefelsäure befreit, ausgepresst, getrocknet und hierauf mit Weingeist so lange ausgekocht, als derselbe noch gefärbt erscheint. Die klare weingeistige Lösung von schwefelsaurem Hämatin wird mit Ammoniak schwach übersättigt, und von der, vom schwefelsauren Ammoniak abfiltrirten, Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand besteht aus Hämatin, schwefelsaurem Ammoniak und Fett, welche durch Behandeln mit Wasser, Weingeist und Aether entfernt werden. Zur vollständigen Reinigung wird das Hämatin noch einmal in Ammoniak-haltigem Wasser gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand einigemal mit Wasser abgewaschen und getrocknet.

5) Nach *Hünefeld* (Erdm. Journal. 8; 587) wird das lösliche Hämatin auf folgende Weise gewonnen: Mit Wasser etwas abgewaschener Blutkuchen wird in reinem Aether aufgehängt, und die ätherische rothgefärbte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen (aber schon nach längerem Stehen der ätherischen Lösung und durch Zusatz von Weingeist soll das Hämatin in den unlöslichen Zustand übergehen). Kohlensaures Natron ertheilt

der ätherischen Lösung eine tiefere rothe Farbe. Phosphorsäure und Essigsäure bewirken in derselben keine Fällung; dagegen aber Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure.

§. 494. *Eigenschaften.* Das Hämatin besitzt nach *Mulder* eine bräunlich-schwarze Farbe, ist Geshmach- und Geruch-los und zeigt Stellenweis glänzende Punkte. Nach dem Verdunsten des Weingeistes und des Ammoniaks ist es nach *Lecanu* Metallglänzend, braun wie Rothgüldigerz, und in Wasser, Weingeist, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Nach *Mulder* lösen die fetten und flüchtigen Oele das Hämatin mit rother Farbe. Das nach der Methode 4 dargestellte Hämatin ist ein schwarzes, glänzendes, Geschmack- und Geruch-loses Pulver.

§. 495. *Zersetzungen.* 1) Das Hämatin verbrennt wie ein Bleioxydsalz mit organischer Säure ohne zu schmelzen und aufzublähen, und entwickelt den Geruch nach verbranntem Horn. Bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak-haltige Produkte, Gase etc., und hinterlässt eine poröse Kohle; wird dieselbe vollständig verbrannt, so bleibt reines Eisenoxyd zurück.

2) Salpetersäure löst das Hämatin unter Zersetzung mit brauner Farbe auf. Ammoniak färbt die Lösung etwas gelb, was auf Xanthoproteïnsäure schliessen lässt. Barytsalz bringt weder in der neutralen noch in der sauren Lösung einen Niederschlag hervor. Durch Kochen wird das Hämatin von der Salpetersäure vollkommen zerstört, besonders wenn die Lösung bis zur Trockne verdunstet wird. Ammoniak schlägt sodann Eisenoxyd nieder.

3) Chlorgas verbindet sich nach *Mulder* mit trocknem Hämatin ohne Zersetzung, und bildet damit eine dunkelgrüne, in Weingeist lösliche Verbindung. Die weingeistige Lösung ist neutral, und wird von Säuren und Alkalien nicht verändert; von Schwefelwasserstoff und Ammoniak wird sie in der Wärme roth gefärbt (Bulletin en Néerlande 1839; 76). Diese Verbindung besteht aus 1 At. Hämatin + 6 At. Chlor. Die Rechnung gibt C 43,32 H 3,54, und gefunden wurde C 43,90 H 3,40.

Wird Hämatin in Wasser aufgeschwemmt oder wird durch ein Gemenge von Blutroth und Wasser Chlor geleitet, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich; es bilden sich weisse Flocken, und die Zersetzung ist in wenigen Augenblicken beendigt. In der von den Flocken abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich Salzsäure und anderthalb Chloreisen. Die Flocken bestehen aus 1 At. *Eisen-freiem* Hämatin $= N_3 C_{44} H_{22} O_6 + 3$ At. chloriger Säure; bei 100° getrocknet fand sie *Mulder* zusammengesetzt aus:

$N_3\ C_{40}\ H_{22}\ O_{24}\ Chl_6$
100 Theile: N 5,76 C 36,46 H 2,98 O 26,02 Chl 28,78
gefunden: N 5,89 C 37,34 H 3,01 O 24,34 Chl 29,42
$N_3\ C_{44}\ O_6 + 6\ Chl\ O_3$.

Diese Verbindung erscheint nach dem Trocknen als ein leichtes, Stroh-gelbes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether schwer und in Weingeist leicht löslich ist. Von Schwefelsäure wird sie unter Gasentwicklung aufgelöst; bei höherer Temperatur färbt sich die Lösung unter Entwicklung von schwefeliger Säure schwarz. In Salzsäure ist sie nur in geringer Menge löslich.

Kali und Natron lösen die Verbindung mit röthlicher Farbe auf. Aus der ammoniakalischen Lösung entweicht in der Wärme Stickstoff, während Salmiak gebildet wird.

4) Jod verbindet sich mit dem Hämatin nicht in bestimmten Verhältnissen; es verändert aber dasselbe und führt es in einen in saurem und alkalischem Wasser fast unlöslichen Zustand über.

5) Wird Hämatin in fein zertheiltem Zustande mit Schwefelsäurehydrat zusammengerieben und das Gemenge in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage stehen gelassen, so entwickeln sich nach dem Vermischen mit Wasser *Blasen von Wasserstoffgas* in ansehnlicher Menge. Wird diese gleiche Operation noch einmal wiederholt, so lässt sich *sämmtliches Eisen* dem Hämatin entziehen, und die übrigen Elemente bleiben unverändert. Wird die mit Wasser verdünnte Masse filtrirt, so besteht der dunkle Rückstand auf dem Filter nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 120° aus:

$N_3\ C_{44}\ H_{22}\ O_6$
100 Theile: N 11,16 C 70,49 H 5,76 O 12,59
gefunden: C 70,18 H 5,92.

Dieser Körper ist also *Eisen-freies Hämatin.* Die Eigenschaften sind im Wesentlichen noch dieselben, wie die des Hämatins; es löst sich in angesäuertem Weingeist mit rother Farbe auf. Weder *verdünnte Salzsäure* noch *verdünnte Schwefelsäure* ist im Stande dem Hämatin das Eisen zu entziehen *(Mulder)*.

Nach *Lecanu* soll das Hämatin durch verdünnte Schwefelsäure (1 Theil Säure und 6 Theile Wasser) in einen braunrothen, in Weingeist, Aether und verdünnter Säure löslichen Körper verwandelt werden (wohl eine Verbindung von Hämatin mit Schwefelsäure?).

§. 496. *Verhalten des Hämatins zu den Säuren.* Mit den Mineralsäuren bildet das Hämatin in Wasser unlösliche und in Weingeist lösliche Verbindungen. Desshalb ist das Hämatin in

Weingeist löslich, wenn demselben eine Mineralsäure in kleiner Quantität zugesetzt wird. Wird die weingeistige Lösung des *schwefelsauren Hämatins* mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag von Hämatin, welches sich nach dem Auswaschen nicht mehr in Weingeist löst; das Wasser enthält freie Schwefelsäure; es wird daher das schwefelsaure Hämatin durch Wasser in Hämatin und Schwefelsaure zersetzt (*Simon* Erdm. u. March. Journal. 22; 109).

100 Theile trocknes Hämatin absorbiren nach *Mulder* bei gewöhnlicher Temperatur 12,71 — 13,23 Theile *salzsaures Gas*. Diese Verbindung besteht aus 2 At. Hämatin und 3 At. Salzsäure. Bei 100° verliert sie die Hälfte Säure (Bülletin 1839; 79).

§. 497. *Verhalten des Hämatins zu den Basen und Salzen.* *Kali* und *Natron* lösen das Hämatin mit dunkler, Blut-rother Farbe auf, auch in wässerigem *Ammoniak* ist es jedoch schwieriger löslich; diese Verbindungen lösen sich in Wasser, Weingeist, Aether und Essigäther auf. Wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so entweicht das Ammoniak, und das Hämatin scheidet sich aus. Säuren schlagen aus den alkalischen Lösungen das Hämatin in Verbindung mit den Säuren nieder. Auch *kohlensaure Alkalien* lösen es auf.

Wird die Lösung des Hämatins in schwach alkalischem Wasser genau mit Essigsäure gesättigt, und dieselbe einigemal filtrirt, so entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, in welcher *neutrales* und *basisch-essigsaures Bleioxyd* einen flockigen, braunen, *essigsaures Kupferoxyd* einen graugrünen, und *salpetersaures Silberoxyd* einen graubraunen Niederschlag hervorbringen. *Einfach Cyaneisenkalium* bewirkt keine Fällung, wird aber etwas Schwefelsäure hinzugefügt, so fallen braune Flocken nieder; *Schwefelcyankalium* bewirkt eine blutrothe Färbung, und Abscheidung gleichgefärbter Flocken (*Simon*).

Wird eine Auflösung von Hämatin in Schwefelsäure-haltigem Weingeist mit *Bleioxyd* gekocht, so wird die Lösung gänzlich entfärbt, und wird die Lösung des Hämatins in Ammoniak mit *schwefelsaurem Silberoxyd* versetzt, und der erhaltene Niederschlag mit Salpetersäure behandelt, so bleibt eine Verbindung zurück, welche bei 130° getrocknet, aus gleichen Atomen Silberoxyd und Hämatin besteht. In der vom Hämatin-Silberoxyd getrennten Flüssigkeit findet sich weder Eisen noch eine organische Substanz. Das Hämatin-Silberoxyd ist im getrockneten Zustande schwarzglänzend und verbrennlich. Auf gleiche Weise können Verbindungen mit *Bleioxyd* und *Kupferoxyd* erhalten werden; beide besitzen eine braune Farbe (*Mulder*).

Wird *schwefelsaures Natron* mit Hämatin zusammengerieben, und das Gemisch mit Weingeist übergossen, so entsteht eine rothe Lösung, das meiste bleibt aber ungelöst; es bildet sich wahrscheinlich schwefelsaures Hämatin und Hämatin-Natron. Wird das Gemisch mit Wasser behandelt, so löst sich schwefelsaures Natron auf unter Zurücklassung von Hämatin.

Das Hämatin verhält sich daher zu Säuren, Basen und Salzen wie die Proteïnverbindungen, namentlich wie das Albumin.

§. 498. *Enthält das Hämatin metallisches Eisen oder Eisenoxyd?* In Beantwortung dieser Frage sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Die Farbenverschiedenheit zwischen arteriellem und venösem Blut hat schon früher die Meinung hervorgerufen, dass die hellrothe Farbe des arteriellen durch Eisenoxyd und die dunkle des venösen durch Eisenoxydul und Kohlensäure bedingt werde. Dieser Ansicht ist auch in neuester Zeit *Liebig*. Die Formel des venösen Fibrins ist nach dieser Ansicht: $2\,(N_3\,C_{44}\,H_{22}\,O_{4½}) + 2\,Fe\,O$, und die des arteriellen: $2\,(N_3\,C_{44}\,H_{22}\,O_{4½}) + Fe_2\,O_3$. Bei dem Uebergang des arteriellen Blutes in venöses verliert nach *Liebig* das Eisenoxyd 1 At. Sauerstoff, welches zur Bildung von ½ At. Kohlensäure verwandt wird. Kömmt das venöse Hämatin in der Lunge mit Sauerstoff in Berührung, so entweicht die Kohlensäure, und das Eisenoxydul geht wieder in Oxyd über.

Gegen diese Ansicht sprechen jedoch mit Bestimmtheit die bereits mitgetheilten Untersuchungen von *Mulder*. So besteht die Verbindung, welche durch Einwirkung von wässerigem Chlor auf Hämatin gebildet wird, aus $N_3\,C_{44}\,H_{22}\,O_6 + 6\,Chl\,O_3$; sie müsste, wenn das Hämatin Eisenoxyd enthält, aus $N_3\,C_{44}\,H_{22}\,O_{4½} + 6\,Chl\,O_3$ zusammengesetzt sein. (Mit dieser Formel lassen sich zwar die von *Mulder* erhaltenen analytischen Resultate vereinigen.) Wäre das Eisenoxyd und Oxydul auf so lose Weise mit der organischen Verbindung des Hämatins vereinigt, wie die angegebenen Reductions- und Oxydationserscheinungen nothwendig verlangen, so müsste selbst durch die schwächste Säure das Eisenoxyd dem Hämatin entzogen werden können. Diess ist aber nicht der Fall. Selbst verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure entziehen dem Hämatin keine Spur von Eisen; dasselbe ist daher sehr innig mit dem organischen Stoff des Hämatins verbunden. Am entscheidendsten für die vorliegende Frage ist aber das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zum Hämatin (§. 495; 5). Es entwickelt sich nämlich Wasserstoff, wenn die innige Mischung von beiden mit Wasser verdünnt wird, und es wird ein *Eisen-freies Hämatin* erhalten, in welchem das Verhältniss der Kohlen-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-

atome noch das gleiche ist, wie im gewöhnlichen Hämatin. Die Entwicklung von Wasserstoffgas kann daher nicht auf Kosten der organischen Substanz erfolgen, sondern allein nur auf Kosten des Wassers unter gleichzeitiger Oxydation des vorhandenen metallischen Eisens. Durch die Entziehung des Eisens wird die Farbe des Hämatins nicht verändert. Es kann daher mit Gewissheit angenommen werden, dass das Hämatin metallisches Eisen enthält, und dass dasselbe bei der Umwandlung des venösen Blutes in arterielles auf die Farbenänderung keinen Einfluss ausübt. *Liebig* führt zwar zu Gunsten seiner Ansicht an, dass wenn Blut mit Schwefelwasserstoff vermischt werde, sich Schwefeleisen bilde, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibe, und nach *Scherer* soll auch verdünnte Schwefelsäure dem Blut das Eisenoxyd entziehen. Versuche, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, stimmen jedoch ganz mit denen von *Mulder* überein. Blutroth 8 Tage lang bei mässiger Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gelassen, gab eine gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen und Verbrennen eine Asche hinterliess, in welcher keine Spur von Eisen erkannt werden konnte. Auch *Berzelius* fand, dass in einer Hämatinlösung das Eisen durch die empfindlichsten Reagentien, durch welche die Oxyde desselben erkannt werden können, wie durch Eichengerbsäure, Gallussäure, Cyaneisenkalium nicht nachgewiesen werden kann. Blos Schwefelkalium ändert die Farbe des Blutroths in grüne um, auf ähnliche Weise, als wenn in der Auflösung suspendirtes Schwefeleisen enthalten wäre; die gleiche Farbenänderung bewirkt aber auch überschüssiges Kali. (Man sehe über die Farbenänderung des Blutes: *Blutkörperchen.*)

Hämaphaïn.

§. 499. Das Hämaphaïn (von αἱμα Blut und φαιός braun) ist nach *Simon* (Erdm. u. March. Journal. 22; 113) im arteriellen und venösen Blute in geringerer Menge enthalten, als das Hämatin. Das Serum soll seine gelbliche Farbe von diesem Farbstoff haben; auch die Farbe des Urins und der extractiven Materie des Bluts sollen von Blutbraun herrühren.

Wird die weingeistige Lösung des Fett-freien Hämaphaïns, welche bei der Darstellung des Hämatins nach der Methode 3, S. 577 erhalten wird, und welche noch etwas Hämatin enthält, verdampft, und der Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt, so löst sich das Hämaphaïn auf. Nach der Verdunstung der weingeistigen Lösung bleibt das reine Hämaphaïn zurück. Dasselbe ist vollkommen getrocknet eine etwas schwer zerreibliche dunkelbraune Masse, welche ein helleres Pulver

gibt. Es ist leicht in kaltem Weingeist mit dunkelrothbrauner Farbe löslich; es löst sich auch im Wasser und Aether, aber in geringerer Menge als im Weingeist. Die wässerige Lösung ist citronengelb und die ätherische dunkelgelb; auch fette Oele lösen den Farbstoff.

Auf einem Platinblech erhitzt, entwickelt das Hämaphaïn, ohne zu schmelzen, ammoniakalische Dämpfe; es brennt mit heller Flamme, und hinterlässt einen geringen, etwas Eisenoxyd-haltigen Rückstand.

In der wässerigen weingeistigen Lösung des Hämaphaïns bewirken *neutrales* und *basisch-essigsaures Bleioxyd* braune Niederschläge; *einfach Chlorzinn* einen schmutzig-braungrünen Niederschlag; *salpetersaures Quecksilberoxydul* bringt eine Färbung hervor, und nach einiger Zeit setzen sich braune Flocken ab. *Salpetersaures Silberoxyd* und *essigsaures Kupferoxyd* werden von der Lösung braun niedergeschlagen. *Sublimat, salpetersaurer Baryt* und *verdünnte Säuren* bewirken in der Lösung des Hämaphaïns keine Veränderung.

Von dem *Hämatin* unterscheidet sich das Hämaphaïn durch seine Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether. Mit den *extractiven Materien* und den *Fetten* gibt das Hämaphaïn sehr innige Verbindungen, aus welchen der Farbstoff nicht getrennt werden kann. Der *gelbe*, von *Sanson* beobahchtete Farbstoff des Blutes ist wahrscheinlich identisch mit dem Hämaphaïn.

Blut, welches lange ohne zu circuliren mit belebten thierischen Häuten in Berührung bleibt, enthält mehr Hämaphaïn als normales. Im Blut von Malaena ist eine grosse Menge enthalten. Ueberhaupt glaubt *Simon*, dass sehr dunkelgefärbtes Blut, auch wohl Menstrualblut, Blutbraun in ansehnlicher Menge enthalte.

Das Hämaphaïn entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung des Hämatins. Die Blutkörperchen werden im Akte ihrer Verwandlung und endlichen Verbrauchung gelöst, wobei das Hämatin in Hämaphaïn umgewandelt, im Serum gelöst und durch die Nieren abgeschieden wird?

Augenschwarz.

Pigmentum nigrum.

Das Augenschwarz findet sich mit Schleim gemengt in den Augen der Menschen und Thiere. Um es zu erhalten, wird die das Pigmentum nigrum tragende Choroidea von Ochsenaugen herauspräparirt und so lange in destillirtes Wasser gelegt, bis sich dasselbe nicht mehr färbt. Sodann wird mit einem feinen Haarpinsel das Pigment unter destillirtem Wasser abgestreift. Um die Membrantheilchen zu trennen, wird dasselbe mit Wasser angerührt und durch ein feines leinenes Tuch colirt. Die durchgelaufene schwarze Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Aether ausgekocht. Das so erhaltene Augenschwarz ist ein schwarzes, mattes, Geruch- und Geschmackloses Pulver. Es ist jedoch ein Gemenge verschiedener Stoffe. Chlor färbt es etwas blasser, und löst es zum Theil auf. Salpetersäure verwandelt es in eine roth-

braune, bitter-schmeckende Masse. In reinem Kali löst es sich in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak auf; aus der Lösung scheidet Salzsäure braune Flocken aus, welche sich schon in der Kälte leicht in Kali lösen (*Gmelin*). Nach *Scherer* (Annal. der Pharmaz. 40; 63) besteht das Augenschwarz aus:

	gefunden.		
Kohlenstoff	58,273	58,672	57,906
Wasserstoff	5,973	5,962	5,417
Sauerstoff	21,986	21,598	22,507
Stickstoff	13,758	13,768	13,768
	100,000	100,000	100,000.

Aschengehalt 9,8 %.

Melain. Ein eigenthümlicher Farbstoff ist die sogenannte Dinte vom Dintenfisch, welchen *Bizio Melain* genannt hat. Das Fischgeschlecht *Sepia* hat in einer Blase eine schwarze Flüssigkeit, welche ihre Farbe diesem Farbstoff verdankt. Derselbe ist rein schwarz, Geschmack- und Geruchlos, in Wasser und Weingeist unlöslich und Stickstoff-haltig. In concentrirter Schwefelsäure und in reiner Kalilauge ist es mit brauner Farbe löslich. Dieser Farbstoff kommt in den übrigen Verhältnissen mit dem Augenschwarz überein.

Blutkörperchen und Blutroth.

§. 50. *Physikalische Verhältnisse der Blutkörperchen und des Blutroths.* Die Blutkörperchen (§. 492) erscheinen unter dem Microscope als glatte, schlüpferige, theils glatte, theils runde Bläschen; sie sind sehr elastisch, lassen sich breit drücken, und nehmen, wenn der äussere Druck aufhört, ihre frühere Form wieder an. Sie sind schwerer als Wasser und auch schwerer als das Serum, und senken sich in dem von dem Fibrin befreiten Blut nach und nach. Ihre Grösse ist bei den verschiedenen Thieren verschieden. Beim Menschen betragen sie nur 0,0025 — 0,0032‴ im Durchmesser; die Kügelchen des Froschblutes sind die grössten, welche beobachtet wurden; ihr Durchmesser ist ungefähr 0,025‴.

In dem mit einer concentrirten Glaubersalzlösung vermischten und hochroth gewordenen Blut haben nach den übereinstimmenden Beobachfungen von *Henle*, *Scherer*, *Bruch* etc. die Blutkörperchen eine andere Form, als im unvermischten; sie sind viel platter, und desshalb ihr Flächendurchmesser grösser; diese Veränderung ist um so bedeutender, je concentrirter die Salzlösung gewesen. Diese Veränderung erfolgt durch Endosmose; die concentrirte Salzlösung entzieht dem Inhalte der

Blutkörperchen Wasser, wodurch dieselben zusammenschrumpfen und die ebengenannte platte Form annehmen. Der Zelleninhalt wird dadurch concentrirter und dickflüssiger. Durch Zusatz von wenig Wasser nehmen die platten Zellen, indem sie dasselbe einsaugen, wieder ihre ursprüngliche Gestalt an. Von dieser Formveränderung der Blutkörperchen rührt, wie zuerst *Henle* (allgemeine Anatomie; 440) gezeigt hat, der Farbenunterschied des hellen, mit einer Salzlösung vermischten, und des dunkeln Blutes her; indem die platten Körperchen, deren Inhalt concentrirter geworden, das Licht mehr reflectiren, während die runden und dunkeln dasselbe mehr absorbiren. Gleich einer Glaubersalzlösung wirken auch andere Salze, Zucker etc.

§. 501. Wird das Blut unter dem Microscope mit reinem Wasser zusammengebracht, so quellen die Körperchen immer mehr an, zuletzt platzt die Membran-artige Hülle, und der farbige Zelleninhalt löst sich in dem vorhandenen Wasser mit dunkler Farbe auf. Die Blutkörperchen, welche durch eine Glaubersalzlösung aus dem Blut abgeschieden, und auf einem doppelten mit einer Glaubersalzlösung angefeuchteten Filter gesammelt wurden, geben eine klare, durchsichtige, gefärbte Lösung, wenn sie auf dem Filter mit reinem Wasser übergossen werden, in welcher unter dem Microscope keine Körperchen mehr beobachtet werden; die äussere Membran ist daher auf dem Filter zurückgeblieben. Das Wasser wirkt umgekehrt wie die Salzlösung; der concentrirtere Zelleninhalt zieht Wasser an, die Zellenmembran wird immer gespannter und zerreisst zuletzt, indem kein verhältnissmässiger Gegendruck stattfindet. Wie das Wasser, jedoch langsamer wirken sehr verdünnte wässerige Lösungen von Eiweiss und Salzen des Blutes, verdünnte Mineralsäuren. Die in reinem Wasser aufgequollenen, aber noch nicht zersprengten dunkeln Blutkörperchen werden in einer concentrirten Salzlösung sogleich wieder platt und erlangen dadurch wieder die hochrothe Farbe. Werden die durch Glaubersalz aus dem Blute abgeschiedenen Blutkörperchen in reines Wasser gebracht, so entsteht eine dunkelgefärbte Lösung von Blutroth, in welcher die Zellenmembrane, und je nach der Menge von Wasser, noch ganze aber aufgequollene Blutkörperchen suspendirt sind. Da die Blutkörperchen im Serum sich nicht verändern, so folgt hieraus, dass der Wassergehalt in einem solchen Verhältnisse vorhanden ist, dass eine gegenseitige Wasserentziehung nicht eintreten kann. Wird hingegen das Serum mit Wasser vermischt, so quellen die Körperchen auf, und wird denselben Salz zugesetzt, so nehmen sie eine platte Form an.

§. 502. *Farbenverschiedenheit des venösen und arteriellen Bluts.* Wird dunkles Blut längere Zeit mit Sauerstoffgas geschüttelt, so nimmt dasselbe eine hellrothe Farbe an, und behandelt man das hellrothe Blut auf gleiche Weise mit Kohlensäuregas, so wird es wieder dunkel. Nach den Beobachtungen von *Schultz* sollen die Blutkörperchen durch Kohlensäure aufquellen, durch Sauerstoffgas hingegen biconcav, durchsichtiger und gleichmässiger hell werden; die gleiche Beobachtung will auch *Scherer* gemacht haben. Nach letzterem soll eine Lösung von Blutroth durch Sauerstoffgas ihre dunkle Farbe nicht verlieren; dagegen aber nehme sie durch Vermischen mit etwas Oel, oder fein vertheilter Kreide, überhaupt durch Zusatz von das Licht reflektirenden Körpern eine hellrothe Farbe an, und er glaubt daher, dass die hellere Farbe das arteriellen Bluts bedingt werde: 1) durch die Abgabe von Kohlensäure und Wasser in der Lunge, 2) durch Aufnahme von Sauerstoff, wodurch die Blutkörperchen biconcav werden, und 3) durch den Zufluss des milchweissen Chylus aus dem Ductus thoracicus.

Bruch kam jedoch bei Wiederholung der Versuche von *Scherer* zu andern Resultaten. Er fand, dass die Gestalt der Blutkörperchen weder durch Schütteln mit Sauerstoffgas noch mit Kohlensäuregas verändert wird; und ebenso wenig konnte er in venösem und arteriellem Blut eine verschiedene Gestalt beobachten. Nach *Bruch* wird auch eine Lösung von Blutroth durch anhaltendes Schütteln mit Sauerstoffgas hellroth, und durch Behandlung mit Kohlensäure dunkelroth; er fand ferner, dass durch Glaubersalzlösung roth gewordenes Blut seine Farbe noch bedeutend erhöht, wenn es mit Sauerstoffgas geschüttelt wird, und dass es eine dunkelbraune Farbe annimmt, wenn es mit Kohlensäure in Berührung kommt. Die Farbenverschiedenheit des venösen und arteriellen Bluts lässt sich daher nach *Bruch* aus einer verschiedenen Gestalt der Blutkörperchen nicht erklären. Auch ist der Wasserunterschied im venösen und arteriellen Blut, wenn ein solcher überhaupt existirt, jedenfalls zu unbedeutend, als dass derselbe auf die Form der Körperchen von Einfluss sein könnte.

Mulder bringt den Farbenunterschied zwischen venösem und arteriellem Blute mit der Oxyproteïnbildung in Zusammenhang. Nach seiner Ansicht bildet sich bei der Respiration Oxyproteïn, welches in Folge seiner Plastizität die Neigung erhält, sich an feste Körper anzulegen. Dasselbe umgebe daher die Hülle der Blutkörperchen, mache sie weniger durchscheinend und das Licht mehr reflektirend. Im Capillarsystem verschwinde, während

des Stoffwechsels, die äussere Schicht, wodurch die Blutkörperchen wieder in den durchsichtigen und dunklen Zustand übergehen. Mit dieser Ansicht lässt sich eine andere von *Henle* über die Speckhautbildung vereinigen. Nach *Henle* ist die vermehrte Neigung der Körperchen an einander zu kleben, die gewöhnlichste Ursache der Speckhautbildung; diese Neigung würde sich aus der vermehrten Oxyproteïnschicht erklären, welche die Blutkörperchen umgibt. Auch glaubt *Mulder* die Biconcavität der hellrothen Blutkörperchen (die aber wahrscheinlich nicht statt hat) aus der Neigung der Entzündungshaut sich zu kräuseln und concav zu werden, erklären zu können.

Aus dem Umstande aber, dass eine reine Lösung von Blutroth durch Sauerstoff hellroth wird, geht hervor, dass der Farbenunterschied zwischen venösem und arteriellem Blut nicht allein von der veränderten Gestalt der Blutkörperchen abhängen kann, welche überhaupt, wie sich aus den vorliegenden Beobachtungen ergibt, noch sehr zweifelhaft ist. Die hellere Farbe des arteriellen Blutes vom beigemengten Chylus zu erklären, scheint ebenso gewagt, als sie von der rein hypothetischen Oxyproteïnschicht abhängig zu machen, welche die Blutkörperchen umgeben soll. Wenn nun auch mit Bestimmtheit angenommen werden kann, dass der Eisengehalt des Hämatins auf die Farbe des Bluts nicht influirt, so bleibt doch, bei dem gegenwärtigen Stande der Beobachtungen, keine andere Annahme, als die einer chemischen Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure übrig. Diese Gase gelangen durch die Zellenmembran zu dem Farbstoff, und bilden mit demselben lose Verbindungen. Beim Stoffwechsel tauscht sich der Sauerstoff gegen Kohlensäure aus, indem der erstere an den Umsetzungen Theil nimmt. Immerhin können Umstände eintreten, in deren Folge auch eine Veränderung in der Form der Blutkörperchen statt findet; der Farbenunterschied erklärt sich dann aus der gemeinschaftlichen physicalischen und chemischen Veränderung.

§. 503. *Chemische Verhältnisse der Blutkörperchen und des Blutroths.* Zu welchen organischen Verbindungen die Membran der Blutkörperchen gehört, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich jedoch ist sie zu den Proteïnverbindungen zu rechnen. Nach microscopischen Beobachtungen von *J. Müller* und *Henle* ist dieselbe in Essigsäure löslich; auch in kaustischen Alkalien löst sie sich sammt dem Kerne und dem Inhalt auf.

Ob der Zelleninhalt der Blutkörperchen eine blosse Mischung von Farbstoff mit der löslichen Proteïnverbindung oder eine chemische Verbindung von beiden ist, ist noch unentschieden.

Werden die durch eine Glaubersalzlösung abgeschiedenen Blutkörperchen mit Ammoniak-haltigem Weingeist zusammengebracht, so löst sich der Farbstoff auf, und die Proteïnverbindung bleibt im coagulirten Zustande zurück, was für keine innige Verbindung spricht. Werden die Blutkörperchen mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich nach *Goudoever* (Erdm. und March. Journal 32; 192) eine chemische Verbindung von Eisen-freiem Hämatin mit Proteïnschwefelsäure, woraus gefolgert werden kann, dass auch das Blutroth eine chemische Verbindung der Hämatin mit Proteïn ist. Diese mit dem Farbstoff vereinigte Proteïnverbindung ist wahrscheinlich Albumin, und nicht, wie *Berzelius* annimmt, eine eigenthümliche Substanz, das *Globulin*. Ein 4ter Bestandtheil der Blutkörperchen ist nach den Beobachtungen von *Lecanu*, *Denis*, *J. Müller* und *Simon* das Fibrin, und nach den 2 letztern ist die Substanz der Kerne, nicht, wie *Hünefeld* glaubt, Fett, sondern wirklicher Faserstoff. 100 Theile Blutroth enthalten ungefähr 94,5 Albumin (?) und 5,5 Hämatin.

§. 504. Werden die durch eine Salzlösung ausgeschiedenen Blutkörperchen, oder wird der durch Auspressén vom Serum befreite Blutkuchen mit reinem destillirtem Wasser zusammengebracht, und die erhaltene klare dunkelgefärbte Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt das Blutroth als dunkelrothe Masse zurück, welche sich in Wasser wieder vollständig löst. Wird die Lösung des Blutroths bis zum Kochen erhitzt, so gerinnt sie wie Albumin, das Coagulum bleibt aber mit dem Farbstoff verbunden. Das gleiche erfolgt auch durch Vermischen mit Weingeist und Kreosot. Ueberhaupt zeigt die Lösung des Blutroths alle Verhältnisse des aufgelösten Albumins; sie geht bald in Zersetzung über, färbt sich dadurch dunkler, und wird zuletzt ganz schwarz; Sauerstoffgas bewirkt dann keine Farbenveränderung mehr *).

---

*) Das Blutroth hinterlässt nach dem Verbrennen 1,3 bis 2,2 % Asche, welche nach *Berzelius* folgende Zusammensetzung hat:

	1.	2.
Kohlensaures Natron	0,230	0,165
Phosphorsaurer Kalk	0,077	0,060
Kalk	0,155	0,200
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,077	0,075
Eisenoxyd	0,387	0,500
Kohlensäure und Verlust	0,077	0,165

Zur Analyse 1 diente Menschenblut, zu 2 Ochsenblut. Das kohlen-

§. 505. *Verhalten des Blutroths zu den Säuren.* Zu den Säuren verhält sich das Blutroth ähnlich wie Albumin oder Proteïn. Wird zu demselben Essigsäure gesetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in feuchtem Zustande leicht in *concentrirter Essigsäure* löst. In der essigsauren Lösung bewirken *Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *gewöhnliche Phosphorsäure*, *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Kleesäure* und *Salzsäure* dunkelbraune Niederschläge, welche sich in reinem Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. Wird Blutroth mit ein wenig, mit Wasser verdünnter, *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* und *Salzsäure* digerirt, so färbt es sich unter Entwicklung von Stickstoffgas gelb, und löst sich nach der Entfernung der freien Säure in Wasser auf. Nur das mit Salzsäure behandelte löst sich nicht. Ohne Zweifel bildet sich mit Salpetersäure Xanthoproteïnsäure. Eine Lösung von Blutroth in einer Säure gibt mit *Cyaneisenkalium* einen braun gefärbten Niederschlag. Auch *Gerbstoff* schlägt es nieder (*Berzelius*).

§. 506. *Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zum Blutroth.* Wird getrocknetes Ochsenblut innig mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure gemengt, so bläht sich die Masse stark auf, und nach einiger Zeit entwickelt sich etwas schweflige Säure; zugleich bildet sich nach *Goudoever* eine chemische Verbindung von *Proteïnschwefelsäure mit Eisen-freiem Hämatin*. Um dieselbe zu erhalten wird die Mischung nach einigen Tagen mit Wasser nach und nach vermischt, und der nicht gelöste Theil auf einem Filter, mit Wasser, Weingeist und Aether nach einander ausgewaschen; der Rückstand wird in Ammoniak-haltigem Weingeist gelöst; hierauf wird filtrirt, und das Filtrat zum Trocknen verdunstet. Der Rückstand besitzt eine rothbraune Farbe, ist sehr glänzend und hinterlässt eine sehr geringe Menge Asche. *Goudoever* fand die Verbindung zusammengesetzt aus:

84 At.	Kohlenstoff	57,08	57,716	57,501	56,963
157 „	Wasserstoff	6,32	7,038	6,890	6,799
19 „	Sauerstoff	19,56			19,143
8 „	Stickstoff	12,59		12,416	12,675
1 „	Schwefelsäure	4,45			4,420
		100,00.			100,000.

$N_3\ C_{44}\ H_{22}\ O_6 + N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12},\ S\ O_3 + 4\ H\ O.$

Diese Verbindung wurde zuerst von *Sanson* dargestellt und für Eisen-freies Hämatin gehalten.

---

saure Natron im letztern enthielt noch phosphorsaures Natron (man vergleiche die Analysen der Blutasche).

§. 507. *Verhalten des Blutroths zu den Basen und Salzen.* In einer sehr *verdünnten kaustischen Kalilösung* schwillt das Blutroth zu einer braunen, in lauem Wasser löslichen Gallerte auf. Diese Lösung, wenn sie vollständig mit Blutroth gesättigt ist, coagulirt beim Abdampfen, ein Verhalten, welches dem Albuminkali nicht zukommt, und wird sie dann filtrirt, so geht eine grüne, ganz wie Galle aussehende Flüssigkeit durchs Filter. Eine solche gefärbte Flüssigkeit entsteht immer bei der Auflösung des Blutroths in einem grossen Ueberschuss von Kali und Erhitzung der Lösung. Bei Feuerlicht ist sie roth; bei Tageslicht grün. Die alkalische Lösung wird auch durch Weingeist coagulirt. Wird zu derselben eine Säure gesetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher bei Anwendung von Essigsäure sich in einem Ueberschuss derselben löst. In *kaustischem Ammoniak* ist das Blutroth ebenfalls löslich *(Berzelius)*.

Mit den *Erden* und *Metalloxyden* bildet das Blutroth unlösliche Verbindungen, die sich aber in Kalihydrat lösen. Alkalische Salze verändern die Farbe des aufgelösten Blutroths nicht. Von *Erd-* und *Metalloxydsalzen* wird es theils mit rother, theils mit brauner oder schwarzer Farbe niedergeschlagen. *Rothe* Niederschläge geben: *essigsaures Bleioxyd, Sublimat* u. *schwefelsaures Zinkoxyd.* Das letztere Salz bildet nach *Engelhardt* ein gelatinöses Coagulum, welches an der Luft seine Farbe erhöht. *Dunkelbraune* Niederschläge geben: *salpetersaures Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul* und *Kupferoxyd,* ferner *Chlorgold* und *Chlorplatin.* Diese Niederschläge sind wie beim Albumin Verbindungen von Blutroth mit den Säuren und Basen der Salze *(G. Mitscherlich).*

Zum Schlusse mögen noch folgende Reactionen eine Erwähnung finden. *Stickoxydulgas* und *Stickoxydgas* färben das helle Blut dunkelpurpurroth. Wird das Blut mit *schwefliger Säure* und *andern Mineralsäuren* in kleinen Quantitäten geschüttelt, so nimmt es eine schwarzbraune Farbe an; ebenso wirken Lösungen von *salpetersaurem Silber-* und *Wismuthoxyd,* von *essigsaurem Kupferoxyd, Chloreisen, Brechweinstein* und *essigsaurem Zinkoxyd. Newbigging* und *Taylor* beobachteten, dass Farben, welche Chromoxyd enthalten, dem dunklen Blut eine hellere Farbe ertheilen.

Blut.

§. 508. Das Blut ist, wie sich aus dem bereits Mitgetheilten ergibt, eine gemengte Flüssigkeit, bestehend aus organischen und

unorganischen Stoffen (wie die thierische Milch), welche sich in denselben theils in wässeriger Lösung, theils in suspendirtem Zustande befinden. Die organischen Bestandtheile sind: Albumin, Fibrin, die Blutkörperchen und Fette. Von diesen befinden sich in lebendem Blut gelöst das Albumin und das Fibrin. Die Blutkörperchen sind dem Gewichte nach in grösster Menge vorhanden, hierauf kommt das Albumin; Fibrin findet sich nur in geringer Menge vor. Zu den unorganischen Bestandtheilen gehören verschiedene Salze mit alkalischer Basis. Ausser diesen Hauptbestandtheilen des Blutes sind in demselben noch andere Stoffe enthalten, wie Oxyproteïn (*Mulder*), und solche, welche durch Zersetzung beim Stoffwechsel gebildet werden, als Harnstoff, die Bestandtheile der Galle etc.; diese werden aber schnell aus dem Blute entfernt, sie können sich daher nicht in grösserer Menge ansammeln, und desshalb durch Reagentien nicht nachgewiesen werden. Das Gemenge dieser Stoffe bildet das sogenannte Wasser- und Weingeistextract (S. 557 Note). Im Blute sind ferner noch verschiedene Gase aufgelöst.

§. 509. Im frischen Zustande stellt das Blut eine ziemlich dicke, klebrige, undurchsichtige Flüssigkeit dar von hellrother (arterielles Blut) oder dunkler Farbe (venöses Blut). Sein spezifisches Gewicht ist bei 15° 1,0527 bis 1,057; es besitzt einen salzigen, eckelhaften Geschmack und eigenthümlichen Geruch, der beim männlichen Blute stärker sein soll, als beim weiblichen. Sich selbst überlassen geht das Blut bald in stinkende Fäulniss über.

Wird frisches, venöses oder arterielles Blut in einem Gefässe ruhig stehen gelassen, so gerinnt dasselbe, und es scheidet sich eine zusammenhängende, Gallert-artige Masse aus, welche sich immer mehr zusammenzieht, und in einer gelblich gefärbten Flüssigkeit schwimmt. Dieses Gerinnen erfolgt, indem sich das in dem Blute gelöste Fibrin ausscheidet; die einzelnen Fasertheilchen hängen an einander und schliessen die Blutkörperchen ein. Wird das frische Blut gequirlt und dadurch das Aneinanderlegen der ausgeschiedenen Fasertheilchen verhindert, so bleiben die Blutkörperchen in der Flüssigkeit vertheilt und senken sich nach einiger Zeit zu Boden. Das aus dem Blute bei ruhigem Stehenlassen sich ausscheidende Gemenge von Fibrin und Blutkörperchen ist der *Blutkuchen* (Placenta), und die wässerige Flüssigkeit, in welchem derselbe sich befindet, das *Serum* oder *Blutwasser* (Serum sanguinis). Es versteht sich jedoch von selbst, dass der Blutkuchen mit Serum durchdrungen ist. Wird daher der Blutkuchen auf eine poröse Unterlage gebracht, so saugt diese das Serum ein, und der Kuchen bleibt im trockenen Zustande zurück.

Das *Serum* ist eine gelbliche, dickliche, bisweilen von etwas aufgelöstem Blutroth röthlich gefärbte Flüssigkeit. Es besitzt einen salzigen und faden Geschmack, sein spezif. Gewicht ist 1,027—1,029, es reagirt alkalisch, und coagulirt beim Erhitzen wie Albumin.

§. 510. Da die Hauptbestandtheile des Blutes Proteïnverbindungen sind, indem auch das Blutroth nur 4—5 % Hämatin enthält, so kann

die Zusammensetzung des ganzen Bluts, nach Abzug der unorganischen Bestandtheile, nicht wesentlich von der der Proteïnverbindungen abweichen. *Playfair* und *Böckmann* haben dasselbe analysirt, und gefunden, dass es mit dem Fleisch in der Zusammensetzung ganz übereinstimmt. 100 *Theile getrocknetes Ochsenblut* bestehen nämlich aus:

Kohlenstoff	51,950	51,965
Wasserstoff	7,165	7,330
Sauerstoff	19,295	19,115
Stickstoff	17,172	17,173
Asche	4,418	4,413 *)
	100,000	100,000.

(Man vergleiche die Zusammensetzung des Fleisches S. 557).

§. 511. *Analyse des Bluts.* Das Blut war der Gegenstand zahlreicher analytischer Untersuchungen. *Berzelius* gibt zur Analyse des Bluts folgende Vorschrift: Von demselben Blute werden 2 Portionen abgewogen; die eine wird der freiwilligen Coagulation überlassen; die

*) Die Blutsalze und die Blutasche sind von *Berzelius*, *Marcet*, *Lecanu*, *Denis*, *Nasse* und zuletzt von *Enderlin* (Annal. d. Pharmaz. 49; 323) analysirt worden. Nach den Blutanalysen von *Denis* enthalten 1000 Theile Blut ungefähr 12 Theile Salze. Im Serum beträgt die Normalmenge der Salze nach *Berzelius* 10,1, nach *Lecanu* 8,6, nach *Nasse* 10,5. Nach *Berzelius* sind die Salze des Blutes: Milchsaures Natron, Chlornatrium und Chlorkalium, phosphorsaures Natron und freies Natron. *Marcet* gibt folgende Salze an: Chlornatrium und Chlorkalium, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde. Nach *Lecanu* besteht die Blutasche aus: Chlornatrium und Chlorkalium, kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde. Nach *Enderlin* kommen im Blute keine milchsauren Salze vor; die Blutasche braust nicht mit Säuren, woraus jedoch nicht auf die Abwesenheit von milchsauren Salzen im Blute geschlossen werden kann (s. Albumin S. 543). Derselbe analysirte die Asche vom Menschen- 1, Ochsen- 2, Kalb- 3, Hammel- 4 und Hasenblut 5. Die Resultate dieser Analyse sind:

	1.	2.	
Phosphorsaures Natron (3 Na O, Ph O_5)	22,100	16,769	18,165
Chlornatrium	54,769	59,340 }	64,730
Chlorkalium	4,416	6,120 }	
Schwefelsaures Natron	2,416	3,855	4,150
Phosphorsaurer Kalk	3,636	4,190 }	11,130
Phosphorsaure Bittererde	0,796	8,277 }	
Phosphorsaures Eisenoxyd } Eisenoxyd }	10,770		
Schwefelsaurer Kalk und Verlust	—	1,449	1,825
	100,000	100,000	100,000.

andere wird auf dem Wasserbade vollständig eingetrocknet und der Rückstand gewogen. Durch den Verlust ergibt sich die Quantität des Wassers.

Hat sich der Blutkuchen der einen Portion vollständig zusammengezogen, so wird derselbe sorgfältig aus dem Serum genommen, und auf ein ausgebreitetes gewogenes Filter gebracht, welches auf vielfach zusammengelegtem Löschpapier liegt. Der Kuchen wird sodann mit einem gleichfalls gewogenen Filter bedeckt, über welches ebenfalls Löschpapier gelegt wird. Durch gelindes Pressen wird die Aufsaugung des Serums befördert. Das Löschpapier wird so oft erneuert, bis es nicht mehr feucht wird. Der zwischen den Filter befindliche Kuchen wird nun im Luft-leeren Raum vollständig getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Fibrins und der Blutkörperchen ergibt sich nach Abzug des Gewichts der Filter. Das Gemenge von Fibrin und Blutroth wird so lange mit Wasser von 20—30° behandelt, bis sich dasselbe nicht mehr färbt; was zurückbleibt ist Fibrin; dasselbe wird getrocknet und gewogen; was am frühern Gewichte fehlt, entspricht dem Blutroth.

Das eingetrocknete und gewogene Blut wird zuerst mit Aether, dann mit Weingeist und zuletzt mit kochendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge entspricht dem Fibrin, Blutroth und Albumin des Bluts. Wird von derselben das Gewicht des Fibrins und Blutroths abgezogen, so erhält man das Gewicht des Albumins.

Aus der ätherischen Lösung wird durch Verdunstung das Fett des Bluts erhalten.

Im Weingeist und Wasser finden sich die sogenannten Extractivstoffe und die löslichen Salze des Serums vor.

Um das Gesammtgewicht der unorganischen Bestandtheile zu erhalten, wird eine dritte Portion Blut verdunstet und der Rückstand vollkommen verbrannt. Die Asche wird nach den Regeln der analytischen

	3.	4.	5.
Phosphorsaures Natron	30,180	13,296	28,655
Chlornatrium / Chlorkalium	52,650	66,570	50,324
Schwefelsaures Natron Natron	2,936	5,385	3,721
Phosphorsaurer Kalk / Phosphorsaure Bittererde	3,490	13,920	16,509
Phosphorsaures Eisenoxyd / " "	9,277		
Schwefelsaurer Kalk und Verlust	—	0,829	—
	100,000	100,000	100,000

Das in der Asche sich befindliche freie Eisenoxyd rührt von Hämatin her (man vergleiche mit diesen Analysen die der Getreidearten S. 493 und des Ochsenfleisches §. 481).

Chemie quantitativ untersucht (man vergleiche auch *Simon:* Archiv für Pharmaz. 18; 42. *Baumhauer:* Annal. der Pharmaz. 47; 16. *Figuier:* Erdmann und March. Journal 33; 432).

		Serum.	Blutkuchen.
Nach *Lecanu*	enthalten 1000 Theile Blut	867,51	132,49
„ *Prevost* u. *Dumas*	„ „ „ „	870,80	129,20

Das Verhältniss zwischen Albumin, Blutkörperchen und Fibrin ist nach *Denis* im Mittel von 83 Analysen folgendes:

	Männerblut.	Frauenblut.
Blutkörperchen	14,90	12,77
Albumin	5,70	5,90
Fibrin	0,27	0,26
Wasser	76,7	78,70

Es ist demnach der Wassergehalt im männlichen Blute geringer als im weiblichen. Dasselbe Resultat erhielt auch *Lecanu*. Derselbe erhielt folgende Mittelwerthe:

	Männerblut.	Frauenblut.
Albumin im Serum	68,080	66,946
Blutkuchen (trocken)	132,150	99,169
Wasser	791,944	821,764

Das venöse Blut soll mehr Wasser und weniger Blutkörperchen und Fibrin enthalten als das arterielle.

Lecanu (Annal. der Pharmaz. 26; 219) fand das Blut auf folgende Weise zusammengesetzt:

Wasser	78,015	78,559
Fibrin	0,210	0,356
Albumin	6,509	6,942
Blutroth	13,300	11,963
Fett, festes	0,243	0,430
„ flüssiges	0,131	0,227
Weingeistextract	0,179	0,192
Wasserextract	0,126	0,201
Alkalische Salze	0,837	0,730
Erdsalze und Eisenoxyd	0,210	0,141
Verlust	0,240	0,259
	100,000	100,000.

Nach *Denis* enthalten 1000 Theile Serum:

Wasser	900,000
Albumin	80,000
Natron	0,500
Kalk } Bittererde }	0,200

Schwefelsaures Kali	0,800
,, Natron	0,800
Phosphorsaures Natron	0,400
Chlornatrium	4,000
Oel- und margarinsaures Natron, Flüchtige Fettsäuren an Natron gebunden	3,000
Phosphorsauren Kalk	0,300
Gelbes Gallenpigment, Blauer Farbstoff	0,300
Serolin	1,167 *)
Cerebrin, Cholstearin	5,833

Ausser *Denis* und *Lecanu* haben *Dumas* und *Prevost*, namentlich *Simon* (Archiv für Pharmaz. 18; 50, und 21; 269 und dessen Handbuch der medizinischen Chemie); *Andral* und *Gavarret* (Annal. de chimie et de physiq. 75; 225) etc. sich mit Blutanalysen beschäftigt. Die letztern suchten namentlich die Veränderungen zu erforschen, welche das Blut in Krankheiten erleidet. Sie fanden, dass bei den inflammatorischen Fiebern und bei chronischen inflammatorischen Zufällen, wie Rheumatismus acutus, Erysipelas (Rose), Lungensucht etc. sich mehr Fibrin als im natürlichen Zustande im Blute vorfinde. Bei intermittirenden und remmittirenden, überhaupt bei den nicht entzündlichen Fiebern bleibt das Fibrin unverändert; aber die Blutkörperchen sind in grösserer Menge vorhanden. In der Chlorosis nehmen die Blutkörperchen ab etc. Auch *H. Hoffmann* analysirte pathalogisch verändertes Blut (Annal. der Pharmaz. 50; 159).

§. 512. *Gase im Blut.* Die Frage, ob im circulirenden Blute freie Gase vorkommen, ist noch nicht mit Bestimmtheit gelöst. Nach *J. Davy*, *Mitscherlich*, *L. Gmelin* und *Tiedemann* enthält das frische sowohl arterielle als venöse Blut weder freies Sauerstoffgas noch Kohlensäuregas. Dagegen hat sich aus Versuchen von *G. Magnus* (Pogg. Annal. 40; 583) ergeben, dass sich im arteriellen und venösen Blute die genannten Gase aufgelöst finden, welche frei werden, wenn das Blut in den Luft-leeren Raum gebracht oder durch dasselbe Wasserstoffgas geleitet wird. Zu dem gleichen Resultate kam auch *Th. Bischhof.* Nach den Versuchen von *Magnus* beträgt das Volumen Luft, welches unter der Luftpumpe ausgetrieben wird, $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{10}$ vom Volumen des Bluts. Die Luft besteht im arteriellen Blute aus $\frac{1}{3}$ Sauerstoff und $\frac{2}{3}$ Kohlensäure und Stickstoff und im venösen aus $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ Sauerstoff und $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ Kohlensäure und Stickstoff.

---

*) Serolin ist nach *Boudet* ein Fettstoff, der erhalten wird, wenn getrocknetes Blut mit Weingeist ausgekocht wird. Das Serolin scheidet sich während des Erkaltens aus.

Aus 1000 Volumen Pferdeblut erhielt *Magnus*:

	venöses.	arterielles.
Kohlensäure	47 Vol.	70,2 Vol.
Sauerstoff	12 „	25,0 „
Stickstoff	7 „	9,9 „
	66 „	105 „

1000 Volumen Kalbsblut enthielten:

	venöses.	arterielles.
Kohlensäure	55,6 Vol.	71,0 Vol.
Sauerstoff	9,6 „	28,1 „
Stickstoff	6,4 „	8,1 „
	71,6 „	107,2 „

Das Vorkommen des freien Sauerstoffs im Blute ist jedoch, nach den Untersuchungen von *Scherer* und *Mulder*, welche fanden, dass sich das Fibrin sogleich mit demselben zu Oxyproteïn verbindet, höchst unwahrscheinlich. Die Veränderungen, welche die Luft bei dem Athmungsprozesse erleidet, sind weiter unten angeführt.

Lymphe und Chylus.

§. 518. An die Zusammensetzung des Bluts reiht sich die der Lymphe und des Chylus an.

Die *Lymphe* wird aus den durchschnittenen Lymphgefässen lebender oder frisch getödteter Thiere gewonnen. Frisch aus den Lymphgefässen erhalten ist sie eine dünnflüssige, klare, durchsichtige oder etwas ins Grünliche spielende Flüssigkeit von 1,037 spez. Gewicht (*Marchand* und *Colberg*). *Emmert* fand sie in der Nähe der Ausmündung des Ductus thoracicus in die Jugularvene bei einem nüchternen Pferde ganz ähnlich dem venösen Blute; in den Lymphgefässen der Milz ist sie gewöhnlich hellroth. Sie ist geruchlos, von rein salzigem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Unter dem Microscope erscheinen in der Lymphe die Lympkörperchen, welche wie die Blutkörperchen aus einer Membranartigen Hülle nebst einem Kerne und einem flüssigen Inhalte bestehen.

Nach 10—15 Minuten gerinnt die Lymphe zu einer klaren, zitternden, farblosen Gallerte, aus welcher sich bald eine Spinngewebe-artige Masse sondert, welche sich zuletzt zu einem Klümpchen zusammenzieht; die darüber stehende Flüssigkeit hat ungefähr die Consistenz des Mandelöls, und opalisirt noch nach der Vermischung mit 80 Theilen Wasser. Der Lymphkuchen beträgt im getrockneten Zustande 0,52 % (*Marchand* und *Colberg*) und besteht aus Fibrin und aus einem Theil der Lymphkörperchen. Das Serum der Lymphe ist grösstentheils Wasser, in welchem etwas Eiweiss und Salze gelöst sind. Die menschliche Lymphe wurde von *L. Gmelin*, *Marchand* und *Colberg* analysirt. Die Bestandtheile sind:

	Gmelin.		*Marchand u. Colberg.*
Wasser	96,10	Wasser	96,926
Fibrin	0,25	Fibrin	0,520
Albumin	2,75	Albumin	0,434
Chlornatrium	0,21	Osmazom	0,312
Kohlensaures Natron		Flüssige und feste Fette	0,264
Phosphorsaures Natron		Chlornatrium	1,544
Wasserextract		Chlorkalium	
Weingeistextract	0,69	Kohlensaures Alkali	
	100,00.	Schwefelsaure Kalkerde	
		Phosphorsaure „	
		Eisenoxyd	
			100,000.

Die Lymphe des *Pferdes* analysirten *Leuret* u. *Lassaigne* und *Chevreul*. Sie fanden sie zusammengesetzt aus:

	Leuret u. *Lassaigne.*	*Chevreul.*
Wasser	92,500	92,64
Fibrin	0,330	0,42
Albumin	5,736	6,10
Chlornatrium	1,434	0,61
Chlorkalium		0,18
Kohlensaures Natron		
Phosphorsaurem Kalk		0,50
Phosphorsaurer Bitterde		
Kohlensaurem Kalk		
	100,000.	100,00.

§. 514. *Chylus.* Der Chylus aus den Anfängen der Saugadern ist Milch-weiss und gerinnt nicht. Auf dem Wege zum Ductus thoracicus geht er beim Menschen und vielen Säugethieren durch mehrere Reihen von Drüsen. Nach dem Durchgange durch die erste Drüsenreihe wird seine Farbe gelblichweiss mit einer schwachen röthlichen Beimischung; er gerinnt aber auch dann nur sehr selten; erst später wird er gerinnbar. Im Ductus thoracicus eines Pferdes, welches während der Verdauung getödtet wurde, bildete er eine röthlichweisse, milchige Flüssigkeit, die nach wenig Minuten gerann. Das Serum hatte die Farbe von röthlichgelber Milch; die Placenta war anfangs blass und wurde später an der Luft Zinnober-roth (*Gmelin* und *Tiedemann*). Die weisse Trübung von Chylus rührt von Fettkügelchen her, deren Quantität mit dem Fettgehalt der Nahrungsstoffe im Verhältniss steht, welche denselben durch Aether entzogen werden können; je weniger Fett der Chylus enthält, desto klarer ist derselbe. Ausser den Fettkügelchen kommen in dem Chylus noch andere vor von ähnlicher Beschaffenheit, wie die Lymphkörperchen, wie überhaupt Chylus sich hauptsächlich von der Lymphe nur durch den Fettgehalt und durch eine grössere Quantität

Fibrin unterscheidet. *Schultz* fand im milchigen Chylus eines eben getödteten Pferdes 0,48 % und im fast klaren Chylus nach vollendeter Verdauung 1,5 % Fibrin, während der klare Chylus eines nüchternen Pferdes nur 0,36 % enthielt. *L. Gmelin* fand den trockenen Rückstand vom Serum des Chylus, welcher aus dem Ductus thoracicus eines kurz vorher mit Hafer gefütterten Pferdes entnommen war, zusammengesetzt aus:

Braunem, in Weingeist leicht löslichem Fett	15,47
Gelbem, in Weingeist schwer löslichem Fett	6,35
Fleischextract, mit milchsaurem Natron und Kochsalz	16,02
In Wasser löslichen, extractartigen Materien, nebst kohlensaurem und phosphorsaurem Natron	2,76
Albumin	55,25
Kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk	2,76
	100,00.

Fibroïn.

Seidenfibrin, *Seidenfaserstoff*, *Herbstfaden*, *Schwammsubstanz* (?).

$N_6 \; C_{39} \; H_{31} \; O_{17}$.

100 Theile: N 17,32 C 48,64 H 6,31 O 27,73 *).

Mulder: Pogg. Annal. 37; 602. 39; 489. 40; 290.

§. 515. *Vorkommen.* Das Fibroïn ist der Hauptbestandtheil der Seide. Dieselbe besteht nach *Mulder* ausser einer kleinen Menge Fett, ein wenig Farbstoff (bei der gelben Seide 0,005 %) und aus 3 organischen Verbindungen. Die äusserste Hülle des Seidenfadens ist Leim, welcher durch Kochen mit Wasser entfernt werden kann; unter demselben befindet sich Albumin, welches sich in Essigsäure löst, während das Fibroïn zurückbleibt.

Nach *Mulder* enthält die rohe Seide 19,08 % Leim. Das Albumin und der Leim geben demselben die Biegsamkeit und

*) Den Seidenfaserstoff fand *Mulder* zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	49,11	49,27	47,97	48,08
Wasserstoff	6,50	6,50	6,61	6,50
Sauerstoff	26,72	27,21		
Stickstoff	17,67	17,02		
	100,00	100,00.		

Derselbe gibt 0,3 % Asche, welche aus Bittererde, Natron, Kalk, Eisen- und Manganoxyd in Verbindung mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure besteht.

Zähigkeit. Dieselbe Substanz findet sich in den langen Fäden, welche im Herbste oft in der Luft umherschweben. Nach *Mulder* enthalten dieselben 18,04 Leim, 64,00 Albumin, 15,25 Fibroïn und 2,71 Fett. *Mulder* glaubt, dass das Fibroïn bei den niedern Thieren das Fibrin der Thiere höherer Ordnung vertrete.

Nach den Untersuchungen von *Croockewit* besteht die Hauptmasse der Badeschwämme ebenfalls aus Fibroïn verbunden mit Jod, Schwefel und Phosphor.

§. 516. *Darstellung.* Rohe Seide oder Herbstfaden werden nach einander mit Weingeist, Wasser und Essigsäure ausgekocht, und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt. Das Kochen mit Essigsäure muss jedoch sehr lange fortgesetzt werden, indem das Albumin sehr innig mit dem Fibroïn vereinigt ist.

§. 517. *Eigenschaften.* Das Fibroïn gleicht im äussern Ansehen noch der Seide; es ist weiss und glänzend, aber weniger cohärent und dehnbar, und lässt sich mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerreiben. Es ist spezifisch schwerer als Wasser, und in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich.

§. 518. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Bei der trockenen Destillation gibt das Fibroïn die gewöhnlichen Produkte Stickstoffhaltiger Körper mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. Beim Verbrennen entwickelt es einen Geruch wie das Horn.

2) In *concentrirter Salpetersäure* löst sich das Fibroïn mit Hinterlassung kleiner Flocken auf. In der Wärme bildet sich Kleesäure. Xanthoproteïnsäure wird nach *Mulder* nicht gebildet. Das Fibroïn ist weder in *geglühter* noch in *gewöhnlicher Phosphorsäure* in der Kälte löslich, in der Wärme aber wird es von beiden aufgenommenen; die Lösung färbt sich nach und nach braun. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Fibroïn bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellbraunen, dicklichen Flüssigkeit auf, welche beim Erhitzen zuerst roth, dann braun und zuletzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwarz wird. Durch Zusatz von Wasser wird aus der schwefelsauren Lösung nichts gefällt; aber Galläpfeltinktur bewirkt einen reichlichen weissen Niederschlag. Wird die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so sinkt sie wie eine Gallerte zu Boden; durch Umrühren erfolgt vollständige Lösung. Kaustisches Kali erzeugt in der mit Wasser verdünnten Lösung einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in einem grossen Ueberschuss von Kali löslich ist.

Das Fibroïn unterscheidet sich wesentlich durch seine Unlöslichkeit in *verdünnter* und *concentrirter Essigsäure* vom Fibrin;

dagegen wird es schnell von *concentrirter Salzsäure* gelöst, und die bei gewöhnlicher Temperatur klare Lösung färbt sich beim Erwärmen braun.

3) In *schwacher Kalilauge* bleibt das Fibroïn unverändert; in stärkerer oder durch Kochen löst es sich auf. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Auch verdünnte Schwefelsäure fällt dasselbe aus der alkalischen Lösung. In *Ammoniak* ist es unlöslich; ebenso in *kohlensaurem Kali*. Beim Erhitzen mit reinem Kali bildet sich Kleesäure.

Es ist eine Eigenthümlichkeit des Fibroins, dass es aus seinen Lösungen, in Säuren und Alkalien gefällt, stets wieder in Fasergestalt, wie vor der Lösung erscheint.

§. 519. *Unterscheidung des Fibroïns vom Fibrin.* Nach *Mulder* unterscheidet sich das Fibroïn vom Fibrin durch folgende Verhältnisse: 1) Das Fibroïn ist auch im sehr trockenen Zustande fadenförmig und elastisch, das Fibrin schrumpft beim Trocknen zusammen, wird spröde und zerreiblich. 2) Fibroïn schwillt in kaltem Wasser nicht, wie das Fibrin auf. 3) Durch langes Kochen mit Wasser erleidet das Fibroïn keine Veränderung. 4) Fibroïn gibt mit Schwefelsäure eine in Wasser auch bei Ueberschuss von Säure lösliche Gallerte; es ist ferner in Essigsäure unlöslich. 5) In kaustischem Kali ist das Fibroïn ohne Zersetzung löslich.

Badeschwamm.

20 (N_6 C_{39} H_{31} O_{17}) + Jd S_3 Ph_5 (?) *).

100 Theile: N 16,760 C 47,040 H 6,100 O 26,820 Jd 1,244 S 0,476 Ph 1,560.

Posselt: Annal. der Pharmaz. 45; 192.

Croockewit: ibid. 48; 43.

§. 520. *Vorkommen.* Die Schwämme (*Spongilla*) werden von den meisten Zoologen zu dem Thierreiche gerechnet, und auch seine chemische Natur stimmt mehr mit den Produkten des Thierreichs als des Pflanzenreichs überein. Wie in §. 515 angegeben ist, nimmt *Croockewit* an, dass die Schwammsubstanz Fibroïn sei verbunden mit Jod, Schwefel und Phosphor. Die Schwämme würden sich demnach zum Fibroïn verhalten, wie das Fibrin zum Proteïn.

Die mit Weingeist, Aether, verdünnter Salzsäure und Wasser ausgezogenen Schwämme haben ihre Elasticität zum Theil verloren; sie besitzen aber noch dieselbe Farbe, wie die ursprünglichen Schwämme.

---

*) Der Badeschwamm wurde fast gleichzeitig von *Posselt* und *Croockewit* analysirt.

Durch mässig starke *Salpetersäure* werden die Schwämme bei längerer Digestion zum Theil zerstört. Der ungelöste Theil stellt eine schlüpfrige, weiche, in Wasser unlösliche Masse dar von gelber Farbe, welche in Ammoniak aufschwillt und sich dann mit Gold-gelber Farbe löst; auch in Kali löst sich diese Masse leicht mit schön rother Farbe auf. Diese Lösungen geben mit Gallustinctur Niederschläge, aber nicht mit Blutlaugensalz und Sublimat. Die salpetersaure Lösung gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag. Wird die Schwammsubstanz mit Salpetersäure gekocht, so wird sie, unter Gasentwicklung schnell zerstört und aufgelöst (*Posselt*).

Werden die Schwämme mit concentrirter *Schwefelsäure* übergossen, so färbt sich dieselbe braunschwarz. Die mit Schwefelsäure behandelten Schwämme haben nach dem Auswaschen ihre Elasticität verloren, und sind brüchig geworden. Wird die mit den Schwämmen einige Zeit in Berührung gewesene Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak vermischt, so entsteht kein Niederschlag (*Posselt*). Nach *Croockewit* löst sich die Schwammsubstanz in der Kälte gerade wie Fibroïn nach einiger Zeit vollständig auf. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler; Kali und Wasser bewirken in derselben keinen Niederschlag, wohl aber Galläpfelinfusion.

Concentrirte Salzsäure löst die Schwammsubstanz nach einiger Zeit auf. Die Lösung gibt weder mit Ammoniak, noch mit Blutlaugensalz und Sublimat einen Niederschlag. Durch Kochen mit Salzsäure färben sich die Schwämme braun, und lösen sich mit rein brauner Farbe in der Säure auf (*Posselt*).

Essigsäure greift die Schwämme nicht an (*Croockewit* u. *Posselt*); ebenso wenig Ammoniak.

In *verdünnter alkalischer Lauge* ist der Schwamm vollständig schon in der Kälte löslich. Durch Wärme wird die Einwirkung beträchtlich

---

Nach ihren Analysen besteht der mit Weingeist, Aether, verdünnter Salzsäure und Wasser vollständig ausgezogene Badeschwamm aus:

	Croockewit.	*Posselt.*		
Kohlenstoff	47,1600	49,11	48,75	48,74
Wasserstoff	6,3100	6,25	6,35	6,27
Stickstoff	16,1500	15,90	16,40	16,40
Sauerstoff	26,9025	28,74	28,50	28,59
Jod	1,0795			
Schwefel	0,4980			
Phosphor	1,9000			
	100,0000	100,00	100,00	100,00.

Posselt berechnet aus seinen Resultaten die Formel $N_{7,5}\ C_{48}\ H_{37,5}\ O_{22}$.

Die Schwämme hinterlassen nach *Posselt* 3,59 % und nach *Croockewit* 5,5 % Asche.

unterstützt. Die Lösung erfolgt unter Ammoniakentwicklung, welche während des Kochens sich bedeutend vermehrt. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure vorsichtig gesättigt, so entsteht ein unbedeutender Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss der Säure löst.

Reiner *Baryt* wirkt in der Kälte nicht auf die Schwämme. Werden sie aber mit einer Barytlösung gekocht, so entsteht eine vollständige Lösung, aus welcher sich der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausfällen lässt. Wird zu der vom kohlensauren Baryt getrennten Flüssigkeit Bleizucker gesetzt, so entsteht ein unbedeutender Niederschlag, und wird aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit der Baryt und das Blei vorsichtig durch Schwefelsäure gefällt, so bleibt nach dem Verdunsten eine braune, leicht lösliche und zerfliessliche Masse, die sich nur zum Theil in Weingeist löst. Der in Weingeist lösliche Theil gibt mit Gallustinctur einen starken weissen Niederschlag; Blutlaugensalz und Bleiessig bewirken keine Fällung. *Posselt* analysirte sowohl den in Weingeist unlöslichen als löslichen Theil und erhielt folgende Resultate:

	In Weingeist unlöslich.			In Weingeist löslich.
Kohlenstoff	46,48	45,85	46,33	46,66
Wasserstoff	6,40	6,44	6,17	6,34
Sauerstoff	32,31	32,90	32,69	41,19
Stickstoff	14,81	14,81	14,81	5,81
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wird in die alkalische Lösung der Schwämme Chlor geleitet, so bildet sich, nachdem Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten, ein weisser Käs-artiger Niederschlag, welcher Chlor oder chlorige Säure enthält; dieser Niederschlag zersetzt sich, wenn er im feuchten Zustand schnell auf 100° erwärmt wird, und ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, wenigstens konnten keine übereinstimmenden analytischen Resultate erhalten werden.

Leim- und Chondrin-gebende Gewebe.

§. 521. Sämmtliche aus dem Bindegewebe (Zellgewebe oder Bildungsgewebe) gebildete Theile des thierischen Körpers, wie die Sehnen, Bänder, Bandscheiben, die fibrösen Häute, die serösen Häute, die Gefässhaut des Gehirns und Auges (Pia mater und Choroidea), die Lederhaut, die Tunica dartos; ferner sämmtliches Knorpelgewebe und zum Theil die elastischen Gewebe lösen sich, wenn sie längere Zeit mit Wasser, sowohl bei Zutritt als abgehaltener Luft, gekocht werden, vollständig in demselben auf, ohne in der procentischen Zusammensetzung eine Aenderung

zu erleiden, und die Lösung gesteht bei einer gewissen Concentration nach dem Erkalten zu einer zitternden Gallerte, welche sich beim Erwärmen wieder vollständig löst. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die genannten Stoffe wesentlich vom Proteïn und dessen thierischen Verbindungen. Diese Gewebe bestehen theils aus einer ziemlich gleichförmigen Grundlage mit eingestreuten Bläschen, theils aus Fäden, von welchen es ungewiss ist, ob sie solid und gleichförmig oder hohl sind, und in letzterm Falle aus einer Membran und einem von derselben verschiedenen Inhalte bestehen. Die Substanz, in welche sie beim Kochen übergeführt werden, wird *Leim* oder *Gallerte*, und das Gewebe selbst *Leim-gebendes Gewebe* genannt. Da die Leim-gebenden Gewebe, eine ihrem Gewichte genau entsprechende Menge Leim geben, so geht hieraus hervor, dass, wenn auch ihre physicalischen Verhältnisse unter einander abweichen, dennoch sämmtliche Theile ein und desselben Gewebes den gleichen chemischen Grundstoff enthalten müssen, eine Annahme, welche auch durch die chemische Analyse bestätigt wurde.

§. 522. Von den chemischen Eigenschaften der Leim-gebenden Substanzen ist wenig bekannt; sie sind in kaltem Wasser unlöslich, das Bindegewebe quillt in Essigsäure auf, aber es scheint keine vollständige Lösung zu erfolgen. Unveränderlich in der Essigsäure sind die Knorpel, und die in denselben vorkommenden Fasern, so wie die Fasern des elastischen Gewebes. Mit dem Gerbstoff bilden die Leim-gebenden Gewebe das Leder (siehe Gerbstoff). Im feuchten Zustande gehen sie leicht in Fäulniss über. Die Veränderungen, welche diese Gewebe bei der Leimbildung erleiden, bestehen in Aufhebung der physicalischen Verhältnisse; die Gewebe selbst, welche denselben Leim bilden, verhalten sich zu einander auf gleiche Weise, wie die verschiedenen Proteïnverbindungen. Ebenso wie die in kaltem Wasser unlösliche Stärke durch Kochen mit demselben in das procentisch gleich zusammengesetzte Dextrin übergeht, verwandeln sich die in kaltem Wasser unlöslichen Gewebe in den löslichen Leim; die Leimbildung wird, wie die Dextrinbildung, durch verdünnte Säuren beschleunigt, und sie erfolgt wie diese sowohl im Luft-erfüllten als Luft-leeren Raume.

§. 523. *J. Müller* (Pogg. Annal. 38; 295) hat jedoch gezeigt, dass die genannten Organe durch fortgesetztes Kochen mehrere Arten Leim bilden. So geben die aus Bindegewebe gebildeten Theile, und die knorpelige Grundlage der Knochen einen andern Leim als die permanenten Knorpel (mit Ausnahme der

Faserknorpel), und auch der Leim, erhalten von den elastischen Geweben, zeigt einige abweichende Verhältnisse. Der Leim der Bindegewebe und der Knochenknorpel wird *Knochenleim* oder auch bloss *Leim* (Colla), und der von den permanenten Knorpeln *Chondrin* genannt. *J. Müller* hat eine Menge von Geweben in Beziehung auf die Leimarten, welche sie beim Kochen geben, untersucht. Ausser der Haut geben das Sehnengewebe und der Faserknorpel Knochenleim. Knochenknorpel geben vor der Ossification Chondrin, und nach derselben Knochenleim. Werden die Knochenknorpel durch krankhafte Verwandlung in wahre Knorpel übergeführt, so geben sie Knochenleim und kein Chondrin. Knochen, welche in der Osteomalacie die Knochenerde verloren haben, liefern beim Kochen weder Leim noch Chondrin. Die wässerige Abkochung bleibt dünnflüssig, gelatinirt nicht beim Abdampfen; Galläpfeltinktur und Weingeist bewirken keine Fällung; auch Essigsäure, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd bringen keinen Niederschlag hervor. In einer eigenen Art pathologischer Knochengeschwulst, welche *Müller Enchondroma* nennt, war Chondrin vorhanden. Auch in der *rohen Seide* (§. 515) und in den *Haaren* (§. 484) finden sich besondere Leimsubstanzen vor, welche sich in kaltem Wasser lösen. Der Vergleichung wegen ist die Zusammensetzung der Leim-gebenden Gewebe mit der des Leims, welche sie geben, zusammengestellt.

Leim.

Knochenleim. Colla.

$N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5$.

Atomgewicht: H = 1 . 151. O = 100 . 1972.

100 Theile: N 17,95 C 50,37 H 6,33 O 25,35 *).

Mulder: Pogg. Annal. 37; 618. 40; 279. Annal. der Pharmaz. 31; 332. 45; 62. 46; 205. Erdm. und March. Journal 31; 318.

Scherer: Annal. der Pharmaz. 40; 48.

Goudoever: ibid. 45; 62, und Erdm. und March. Journal 31; 313.

Berzelius: Lehrbuch 9; 545.

§. 524. *Vorkommen und Bildung.* Die Leim-gebenden Gewebe finden sich nur im thierischen Körper vor, im Pflanzenreich

*) Die Leim-gebenden Gewebe wurden von *Scherer* und der Leim von *Mulder*, *Scherer* und *Goudoever* analysirt. Nach *Scherer* ist die Formel für den Leim N 7,5 C 48 H 41 O 18 = N 18,170 C 50,207 H 7,001 O 24,622. Mit dieser Formel lassen sich aber die Verbindungen des Leims nicht vereinigen.

sind bis jetzt keine Verbindungen von gleicher Zusammensetzung gefunden worden; ebenso wenig konnten diese Substanzen oder Leim im Blute nachgewiesen werden. Sie sind daher Produkte des lebenden thierischen Körpers und es ist anzunehmen, dass diese Gewebe beim Stoffwechsel aus den Proteïnverbindungen gebildet werden. Da der Leim ein sehr gewöhnliches Nahrungsmittel ist (in jeder Fleischsuppe ist derselbe enthalten), derselbe im Blute aber sich nicht vorfindet, so ist es wahrscheinlich, dass er durch den Verdauungsprozess wieder in Albumin übergeführt wird.

§. 525. *Darstellung.* 1) Die thierischen Gewebe, welche Knochenleim geben (§. 521), werden zur Entfernung der Salze, des Albumins, des Speichelstoffs etc., mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann so lange mit Wasser gekocht, bis sich dieselben gelöst haben. Nachdem sich die Lösung geklärt, wird sie so weit verdunstet, bis sie nach dem Erkalten gesteht. Die erkaltete Gallerte wird dann in Stücke zerschnitten, und bei gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet (wird die Leimlösung zu

---

Nach der Formel von *Liebig* für das Proteïn konnten sich nach *Scherer* aus den Bestandtheilen von 2 At. Proteïn 3 At. Ammoniak, 7 At. Sauerstoff 2 At. Leim bilden.

	2 At.	Proteïn	N_{12}	C_{96}	H_{72}	O_{28}
	3 „	Ammoniak	N_3		H_9	
	7 „	Sauerstoff				O_7
	1 „	Wasser			H	O
=	2 „	Leim	N_{15}	C_{96}	H_{82}	O_{36}.

Scherer analysirte die Hausenblase 1, welche durch Auskochen mit Aether vom Fett befreit war (Aschengehalt 0,5 %); Sehnen 2 und 3, welche von allen umhüllenden Membranen sorgfältig befreit, und mit Wasser, dem etwas Salpeter zugesetzt war, kurze Zeit macerirt, darauf mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen, und mehrmalen mit Aether und Weingeist ausgekocht waren (Aschengehalt 1,6 %). Zu 4 diente die Sclerotica.

Mulder benutzte zur Analyse 5 und 6 Leim, welcher aus Hirschgeweih bereitet war, zu 7 diente Hausenblase. Die Analyse 8 ist von *Goudoever.* Die Analyse 9 bezieht sich auf den Seidenleim *(Mulder).*

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	50,35	50,96	50,77	50,99	50,04	50,04	50,71	50,00	49,49
H	6,90	7,18	7,15	7,07	6,47	6,64	6,64	6,72	6,35
O	23,75	23,53	23,75	23,20	25,12	24,92	24,28		24,96
N	18,79	18,32	18,32	18,72	18,35	18,38	18,31		19,19
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Zugleich enthält der Leim nach *Mulders* Versuchen 0,6 bis 5 % unorganische Stoffe, welche grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk bestehen.

lange gekocht, so gelatinirt sie nicht mehr beim Erkalten §. 527).

2) *Ruthay* gibt zur Darstellung des Leims folgende Vorschrift: Von den Haaren befreite Hautabfälle werden so lange in reines Wasser gelegt, bis Fäulniss beginnt. Hierauf werden sie durch Waschen und Stampfen so vollständig als möglich von allen anhängenden Unreinigkeiten befreit und nachher in Wasser gelegt, welches mit schwefliger Säure geschwängert ist (auf 112 Pfd. Hautabfälle 25 Pfd. wässerige Säure von 1,035 spez. Gewicht). Nach 24stündiger Maceration ist der Geruch der Säure vollständig verschwunden, und das Wasser hat einen salzigen Geschmack angenommen. Die Häute werden nun abermals sorgfältig ausgewaschen, und wiederholt mit schwefliger Säure in Berührung gebracht. Ist nach einiger Zeit der Geruch der Säure noch bemerkbar, so werden die Abfälle in einem passenden Gefässe mit Wasser von 43⁰ übergossen; das Gefäss wird verschlossen an einem warmen Orte 24 Stunden lang stehen gelassen und dann der flüssige Theil abgelassen. Der Rückstand wird von Neuem mit Wasser von 45—48⁰ übergossen, und die Operation so oft wiederholt, bis Alles gelöst ist. Die warmen Lösungen gelatiniren nach dem Erkalten (die Gallerte lässt sich in verschlossenen Gefässen lange aufbewahren; wird sie aber in der Nähe blühender Pflanzen der Luft ausgesetzt, so zersetzt sie sich rasch, und es bildet sich eine reichliche Vegetation cryptogamischer Gebilde, Annal. der Pharmaz. 41; 236).

3) Knochen werden in einem verschlossenen Apparate mit Wasser auf 121—135⁰ erhitzt. Die erhaltene heisse Lösung des Leims wird von den Knochen abgeseiht; sie gelatinirt nach dem Erkalten; die erhaltene Gallerte wird, wie oben angegeben, getrocknet.

4) Knochen werden mit verdünnter Salzsäure mehrere Tage lang behandelt, um den phosphorsauren Kalk zu lösen. Die Knorpel-artige Substanz, welche zurückbleibt, wird, nachdem sie durch Waschen von der anhängenden Säure befreit ist, durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt *).

*) Die Knochen bestehen aus mehreren Substanzen, die äussern Flächen derselben sind, mit Ausnahme der überknorpelten Gelenkflächen, mit einem festen, fibrösen Gewebe der Beinhaut (Periosteum) überzogen. Die Oberfläche der Knochen ist meistens glatt; im Innern aber ist die Masse bald dicht, bald durchbrochen oder aus Blättchen und Schwamm-artig gebildet. Das Innere besteht daher bei den glatten Knochen aus Zellen, welche durch dünne Knochenwände gebildet werden. In den langen oder Röhrenknochen

§. 526. *Eigenschaften.* Im reinen Zustande ist der Knochenleim farblos, durchsichtig, hart, Geschmack- und Geruch-los, schwerer als Wasser und zeigt weder saure noch alkalische Reaction. In kaltem Wasser erweicht er, quillt darin auf, wird

---

bilden die Zellen im Innern eine grosse Höhle, welche Markhöhle genannt wird. Diese Höhle der langen Knochen, so wie die Zellen der glatten und Schwamm-artigen enthalten ein lockeres Bindegewebe, welches in seinem Maschen das sogenannte Knochenmark einschliesst. Dieses Mark aus den langen Knochen besteht grösstentheils aus Fett. Bei der Untersuchung des Marks aus einem ungekochten Humerus eines Ochsen fand *Berzelius:*

Fett	96
Häute und Gefässe	1
In diesen eingeschlossene Flüssigkeit	3
	100.

Bei den glatten Knochen wird die innere Schwamm-artige Substanz *Diploë* genannt. Das Mark derselben enthält nur Spuren von Fett, statt dessen aber eine röthliche Gallert-artige Flüssigkeit, welche nach *Berzelius* aus 75,5 Wasser, 24,5 festen Substanzen, Albumin, Fibrin, Fleischextract und den gewöhnlichen Salzen besteht.

Die Hauptmasse der Knochen besteht aus Knorpel und phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk nebst Spuren von Fluorcalcium. Der phosphorsaure Kalk entspricht der Formel 3 Ca O + Ph O_5. Das Verhältniss der unorganischen und organischen Bestandtheile der vom Fett und der Knochenhaut befreite Knochen ist nach dem Alter und in den verschiedenen Knochen, wie aus den Untersuchungen von *Rees* (London and Edinb. philos. mag. 1838. Aug.) und *Frerich* (Annal. der Chemie und Pharmaz. 43; 251) hervorgeht, verschieden.

Berzelius analysirte Menschen- und Ochsenknochen und erhielt folgende Resultate:

	Menschenknochen.	Ochsenknochen.
Knorpel in Wasser völlig löslich	32,17	33,30
Gefässe	1,13	
Phosphorsauren Kalk und ein wenig Fluorcalcuin	53,04	57,35
Kohlensaure Kalkerde	11,30	3,85
Phosphorsaure Talkerde	1,16	2,05
Natron mit wenig Kochsalz	1,20	3,45
	100,00	100,00.

Nach *Denis* verhielt sich der kohlensaure Kalk zum phosphorsauren Kalk in den Knochen eines 3jährigen Kindes wie 10,00 : 23,32, in den Knochen eines 20jährigen Mannes wie 6 : 53, und bei einem 78jährigen wie 12,8 : 44,9.

undurchsichtig, und löst sich dann bei gelindem Erwärmen vollständig zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche während des Erkaltens zu einer klaren Gelée gesteht. Die Consistenz derselben ist verschieden nach der Concentration der Lösung;

Nach *Rees* ist das Verhältniss der unorganischen Bestandtheile zu den organischen in gesunden Knochen von Erwachsenen 1, und eines todtgebornen Kindes 2, folgendes:

	1.		2.	
	unorgan.	organ.	unorgan.	organ.
Scapula	54,51	45,49	56,60	43,40
Brustbein	56,00	44,00	—	—
Metarsus der grossen Zehe	56,53	43,47	—	—
Wirbel	57,42	42,58	—	—
Rippen	57,49	42,51	53,75	46,25
Schlüsselbein	57,52	42,48	56,75	43,25
Darmbein	58,79	41,21	58,50	41,50
Tibia	60,01	39,99	56,52	43,48
Fibula	60,02	39,98	56,00	44,00
Ulna	60,50	39,50	57,59	42,41
Radius	60,51	39,49	56,50	43,50
Oberschenkel	62,49	37,51	57,51	42,49
Oberarm	63,02	36,98	58,08	41,92
Schläfenbein	63,50	36,50	55,90	44,10

Frerich erhielt folgende Resultate:

	unorganisch.	organisch.
Os parietale eines Erwachsenen	68,5	31,5
,, ,, ,, 3jährigen Kindes	66,3	33,7
Brustbein eines Erwachsenen	64,7	35,3
Rippen ,, ,,	65,3	34,7
Oberarm ,, ,,	68,3	31,7
Oberarm und Ulna eines Fötus von 3 M.	63,2	36,8
Radius eines Erwachsenen	66,3	33,7
,, ,, 10jährigen Knaben	65,5	34,5
Tibia eines Erwachsenen	66,2	33,8
Fibula ,, ,,	66,5	34,1
Metatarsus ,, ,,	65,9	36,8
Petulla ,, ,,	63,7	39,5

Nach *Frerich* ist das Verhältniss zwischen kohlensaurem Kalk und phosphorsaurem Kalk in den Schwamm-artigen und compacten Knochen folgendes:

enthält das Wasser nur $^1/_{100}$ Leim gelöst, so bildet sich noch nach dem Erkalten eine Gallerte (der Leim verhält sich jedoch in dieser Beziehung verschieden, je nach den Geweben verschieden alter Thiere und je nach der Zeit des Kochens bei seiner Darstellung). Im Weingeist ist der Leim sehr wenig löslich, und wird zu seiner wässerigen warmen Lösung Weingeist gesetzt, so scheidet er sich in weissen Flocken aus. Von Aether, fetten und flüchtigen Oelen wird der Leim nicht gelöst.

	Schwammartige Knochen.		Compacte Knochen.	
Organische Substanzen	38,22	37,42	31,46	30,94
Phosphorsaure Salze	50,24	51,38	58,70	59,50
Kohlensaure Salze	11,70	10,89	10,08	9,46
	100,00	100,00.	100,00	100,00.

Marchand analysirte Knochen von Personen, welche an der Osteomalacie litten:

	Rückenwirbel.	Radius.	Oberschenkel.	Brustbein.
Knorpel	75,22	71,26	72,20	61,20
Fett	6,12	7,50	7,20	9,34
Phosphorsaurer Kalk	12,56	15,11	14,78	21,35
Phosphorsaure Bittererde	0,92	0,78	0,80	0,72
Kohlensaurer Kalk	3,20	3,15	3,00	3,70
Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Natron	8,98	1,00	1,02	1,68
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen und Verlust	1,00	1,20	1,60	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Sebastian hat das Verhältniss der unorganischen und organischen Bestandtheile in den Knochen verschiedener Thiere untersucht. Seine Resultate sind:

	unorganische Bestandtheile.	organische Bestandtheile.
Röhrenknochen vom Lacerta iguana	60,0	40,0
Rippen des Python	50,0	50,0
Schaale der Landschildkröte	57,5	42,5
Opercula des Scheilfisches	60,0	40,0
Furcula einer Ente	55,0	45,0
Penisknochen einer Phoca	61,6	38,4
Dessgl. von Trichecus rosmarus	56,3	43,7
Spinalfortsatz eines Delphins	60,0	40,0

§. 527. *Zersetzungen und Umwandlungen.* 1) Wird der Leim öfters in warmem Wasser gelöst, so verliert er nach und nach die Eigenschaft zu gelatiniren, und in demselben Verhältniss wird seine Löslichkeit im Wasser vermehrt. Nach den Untersuchungen

Nach *Berres* ist das Verhältniss des phosphorsauren Kalks zum kohlensauren Kalk in einigen Thierknochen folgendes:

	Phosphorsauren Kalk.	Kohlensauren Kalk.
Löwe	95,0	2,5
Schaf	80,0	19,3
Huhn	88,9	10,4
Frosch	95,2	2,4
Fisch	91,9	5,3

Marchand hat ferner die Knochen von Squalus cornibucus 1, und den Pflaster-förmigen Knorpel von einem grossen Rochen 2 analysirt. Er erhielt folgende Resultate:

	1.	2.
Verbrennliche thierische Substanz	57,07	78,46
Phosphorsaure Kalkerde	32,46	14,20
Kohlensaure ,,	2,57	2,61
Schwefelsaure ,,	1,87	0,83
Schwefelsaures Natron	0,80	0,70
Chlornatrium	3,00	2,46
Phosphorsaure Bittererde	1,03	0,74
Fluorcalcium, phosphorsaure Bittererde, Kieselerde etc.	1,20	
	100,00	100,00.

Man vergleiche ferner *Marchand:* Erdm. Journal 27; 86.

Die *Zähne* bestehen aus 2 Theilen, der Wurzel und der Krone. Die Krone besteht aus 2 Substanzen, aus dem *Schmelz* und dem *Zahnbein.* Die Wurzel besteht innerlich grösstentheils aus Zahnbein, welches mit dem Zahnbein der Krone ein Ganzes bildet. Statt mit Schmelz, ist die Wurzel mit einer eigenthümlichen Substanz, dem *Zahnkitt* oder *Cement,* überzogen.

Das *Zahnbein* steht in der Zusammensetzung den Knochen am nächsten. Nach *Berzelius* und *Pepys* enthält das menschliche Zahnbein:

	Berzelius.	*Pepys.*
Knorpel	28,00	28
Phosphorsauren Kalk und Fluorcalcium	64,30	58
Kohlensauren Kalk	5,30	4
Phosphorsaure Bittererde	1,00	10
Natron und Chlornatrium, Wasser und Verlust	1,40	
	100,00	100.

von *Goudoever* u. *Mulder* besteht die neue Verbindung aus 1 At. Wasser mit 4 At. Leim, und sie nehmen an, dass sich das Atomgewicht des letztern um das 4fache vermehre. Hausenblasenleim, 55 Stunden lang mit Wasser gekocht, gibt eine nicht mehr gelatinirende Lösung und hinterlässt einen Rückstand, welcher leicht zu einem weissen Pulver zerrieben werden kann. Bei 120° getrocknet bestand dieser Körper aus:

Das *Zahnschmelz* ist noch ärmer an thierischen Bestandtheilen als das Zahnbein. Es hinterlässt bei der Lösung in sehr verdünnten Säuren ein viel zarteres, häutiges Gewebe, als das Zahnbein. Das Zahnschmelz besteht nach *Berzelius*, *Lassaigne* und *Pepys* aus:

	Berzelius.	*Lassaigne.*	*Pepys.*
Phosphorsaurem Kalk	88,5	72	78
Kohlensaurem „	8,0	8	6
Phosphorsaurer Bitterde	1,5	0	16
Organischer Materie	2,0	20	
	100,0	100	100.

Den *Zahnkitt* fand *Lassaigne* zusammengesetzt aus:

Phosphorsaurem Kalk	53,84
Kohlensaurem „	3,98
Organischer Substanz	42,18
	100,00.

Gehörsteine. In dem Labyrinthe der Cephalapoden und der Wirbelthiere finden sich Anhäufungen einer weissen, erdigen Substanz, welche Gehörsteine (Otolithen) genannt werden. Sie bestehen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk und einer noch nicht näher untersuchten organischen Substanz. Die folgenden Analysen von *Baruel* beziehen sich auf Otolithen der Steinbutte 1, auf die pulverförmige Substanz von Otolithen mehrere Rochen 2, aus Raja rubus 3 und aus Raja clavatto 4.

	1.	2.	3.	4.
Thierische Substanz	22,60	75	22,60	25,05
Kohlensaurer Kalk	74,51	25	74,51	73,80
Kohlensaure Bitterde				1,20
Verlust	5,89		2,89	
	100,00	100	100,00	100,00.

In den Gehörkrystallen des Vogels fand *Wackenroder* Spuren von Phosphorsäure; *H. Rose* und *Krieger* konnten in den Krystallen der Frösche und den Otolithen der Fische keine Phosphorsäure finden.

				Goudoever.		
52	At.	Kohlenstoff	49,67	49,50	49,56	$= 4\ (N_2C_{13}H_{10}O_5) + HO.$
41	„	Wasserstoff	6,39	6,56	6,54	
21	„	Sauerstoff	26,25	26,58	26,54	
8	„	Stickstoff	17,69	17,36	17,36	

Fischleim, welcher 100 Stunden lang gekocht war, hatte dieselbe Zusammensetzung.

Die gleiche Verbindung wird auch erhalten, wenn die aus 4 At. Leim und 1 At. chloriger Säure bestehende Verbindung in Ammoniak gelöst und mit Weingeist ausgezogen wird.

Wird nach *L. Gmelin* (Handbuch 2; 1042) eine filtrirte Lösung von Hausenblase in heissem Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Wochen lang in kochendem Wasser liegen gelassen, so bleibt nach dem Abdampen ein blass-brauner, an der Luft feucht werdender, Terpentin-artiger Rückstand, welcher sich leicht in Wasser löst, und aus der wässerigen Lösung theilweise durch Weingeist gefällt wird. Der Theil, welcher gefällt wird, gibt mit Wasser keine Gallerte. Wird der durch Weingeist nicht gefällte Theil verdunstet, so bleibt ein Terpentin-artiger Rückstand, welcher sich zum Theil in absolutem Weingeist, zum Theil in Weingeist von 0,853 spez. Gewicht löst. Der in absolutem Weingeist lösliche Theil zerfliesst an der Luft, trübt sich schwach durch Chlor und Bleiessig, und wird durch Galläpfeltirktur vollständig gefällt. *Mulder* hat den *Seidenleim* nach 48stündigem Kochen zusammengesetzt gefunden aus:

				gefunden.	
26	At.	Kohlenstoff	47,57	47,456	47,691
35	„	Wasserstoff	5,91	6,084	6,048
22	„	Sauerstoff	29,76	30,139	29,940
7	„	Stickstoff	16,57	16,321	16,321
			100,00	100,000	100,000.

Die klare Lösung dieses veränderten Leims gibt mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag, welcher aus 43,39 Bleioxyd und 56,61 Gallerte besteht (Pogg. Annal. 40; 289).

Wird nach *Mulder* Leim aus Hirschhorn mit Weingeist gekocht, und dann bei 125⁰ getrocknet, so löst er sich nicht mehr in Wasser auf, und liefert keine Gallerte. Ebenso verhält sich Seidenleim. Tischlerleim auf gleiche Weise behandelt, verliert die Eigenschaft zu gelatiniren nicht.

2) Im feuchten Zustande geht der Leim leicht in Fäulniss über, und verbreitet einen höchst unangenehmen, ammoniakalischen Geruch. Bei der trockenen Destillation entstehen die

gleichen Produkte, wie bei der Destillation der Proteïnverbindungen. Angezündet brennt er unter Aufblähen und Verbreitung eines höchst unangenehmen Geruchs (§. 169).

3) Verdünnte Salpetersäure löst den Leim unter Entwicklung von salpetriger Säure zu einer gelben Flüssigkeit auf. Wird die Lösung verdunstet, so verpufft sie kurz vor dem Trockenwerden; es hat sich demnach irgend eine Nitroverbindung gebildet. Bei Anwendung concentrirter Säure entsteht noch Kleesäure.

4) Bei der Einwirkung des Chlors auf eine Leimlösung bilden sich nach *Mulder* verschiedene Verbindungen des Leims mit chloriger Säure, welche in §. 528 beschrieben sind.

5) Wird ein Theil Leim mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen, und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen, so bildet sich eine klare, farblose Flüssigkeit; wird derselbe, mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht, so bildet sich nach *Braconnots* Versuchen Leimzucker und Leuzin.

6) Wird eine Auflösung von Leim mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erwärmt, so findet eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure statt. Dabei bildet sich Blausäure, Ammoniak und eine kleine Menge einer flüchtigen, fetten Säure (*Persoz* Compt. rend. 13; 141).

7) Leimzucker und Leuzin werden auch gebildet, wenn der Leim mit einer reinen Kalilösung gekocht wird; zugleich entweicht Ammoniak.

§. 528. *Verhalten des Leims zu den Säuren.* Der Leim löst sich in verdünnter *Salzsäure*, in *Essigsäure* und andern *verdünnten Säuren* auf, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von den Proteïnverbindungen. Wird die Lösung in verdünnter Säure abgedampft, so gelatinirt sie nicht; nur die Lösung in concentrirter Essigsäure behält die Eigenschaft zu leimen bei.

Verbindungen des Leims mit chloriger Säure. Wird Chlorgas in eine lauwarme Lösung von Hausenblase geleitet, so umgibt nach 2—3 Minuten jede Gasblase eine weisse Substanz, welche sich auf die Oberfläche erhebt, und sich daselbst als weisser, elastischer, sehr cohärenter Schaum ansammelt. Dieser Schaum besteht aus 1 At. Leim und 1 At. chloriger Säure. Auf dem Boden scheidet sich eine Gallert-artige, halbdurchscheinende Substanz ab, welche aus 3 At. Leim und 2 At. chlorige Säure zusammengesetzt ist. In der Lösung befindet sich freie Salzsäure und zwei organische Stoffe.

Wird in die 55 Stunden lang mit Wasser gekochte Fischleimlösung (§. 527) Chlor geleitet, so bilden sich sogleich 2 verschiedene Chlorverbindungen: eine Schaum-artige und eine

Gallert-artige, welche sich zu Boden setzt. Die letztere besteht aus 5 At. Leim und 2 At. chloriger Säure (*Mulder* Annal. der Pharmaz. 31; 332).

Einfach chlorigsaurer Leim. Der Schaum, welcher sich beim Einleiten des Chlors in Hausenblasenlösung bildet, besitzt einen starken Geruch nach chloriger Säure. Er kann bei 100°, ohne zu schmelzen, nicht getrocknet werden; er färbt sich braun unter steter Entwicklung von chloriger Säure. Bei 30—40° aber kann die Verbindung ohne Färbung getrocknet werden, und ist sie längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt gewesen, so lässt sie sich bei 100° vollständig austrocknen; während des Trocknens aber entweichen 3/4 At. Chlor. *Mulder* fand die Verbindung zusammengesetzt aus 66,8 Leim und 133,2 chloriger Säure oder aus gleichen Atomen. Mit Ammoniak zusammengebracht, entweicht Stickstoff, es entsteht Chlorammonium, während unveränderter Leim abgeschieden wird.

Zweidrittel chlorigsaurer Leim. Die Gallert-artige Substanz, welche sich auf dem Boden ansammelt, wenn Chlor in die Leimlösung geleitet wird, ist halbdurchsichtig, sehr klebrig, riecht stark nach chloriger Säure und lässt sich bei 100° nicht ohne Veränderung trocknen. In einem Luftstrome zieht sie sich bei 40° zusammen und verwandelt sich in eine Flüssigkeit von Gummiartigem Ansehen, welche nach einiger Zeit erhärtet. Der zweidrittel chlorigsaure Leim färbt sich bei 100° nach wenigen Augenblicken und bildet eine dicke Flüssigkeit, welche stark nach chloriger Säure riecht. *Mulder* fand ihn zusammengesetzt aus 80,3 = 3 At. Leim und 19,7 = 2 At. chloriger Säure.

Viertel chlorigsaurer Leim entsteht, wenn der einfach chlorigsaure Leim zuerst bei 30—40° und dann bei 100° getrocknet wird. Er ist vollkommen weiss, leicht zerreiblich und unlöslich in Wasser und Weingeist. Wird die Verbindung in Ammoniak gelöst, so bildet sich die in §. 527 angegebene Verbindung des Leims mit Wasser. *Mulder* fand den 1/4 chlorigsauren Leim zusammengesetzt aus:

			gefunden.	
52 At.	Kohlenstoff	46,52	46,66	46,25
40 „	Wasserstoff	5,84	5,90	5,81
20 „	Sauerstoff	23,41	23,37	
8 „	Stickstoff	15,54	15,59	
1 „	Chlorige Säure	8,69	8,48	8,47
		100,00	100,00.	

$4\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + Chl_2\ O_3$.

Zweifünftel chlorigsaurer Leim. In die 55—100 Stunden lang gekochte Leimlösung wird Chlor geleitet, und das ausgewaschene Präcipitat in einem Luftstrom bei 100° getrocknet. Die Verbindung besteht nach *Mulder* und *Goudoever* aus:

				gefunden.	
65 At. Kohlenstoff	43,78	43,32	43,79	43,71
50 „ Wasserstoff	5,51	5,79	5,61	5,56
25 „ Sauerstoff	22,03			
10 „ Stickstoff	15,59			
2 „ chloriger Säure	13,09	13,31	13,15	
	100,00.			

$5\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + 2\ Chl_2\ O_3$.

Zusammenstellung der Leimverbindungen mit Wasser und chloriger Säure:

Gelatinirender Leim	$N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5$.
Nicht gelatinirender Leim	$4\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + H\ O$.
Einfach chlorigsaurer Leim	$N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5 + Chl_2\ O_3$.
Zweidrittel „ „	$3\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + 2\ Chl_2\ O_3$.
Viertel „ „	$4\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + Chl_2\ O_3$.
Zweifünftel „ „	$5\ (N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5) + 2\ Chl_2\ O_3$.

Ueber die Verbindungen des Leims mit dem *Gerbstoff* siehe diesen.

§. 529. *Verhalten des Leims zu den Salzbasen.* Verdünnte kaustische Alkalien und Ammoniak nehmen dem Leim nicht die Eigenschaft zu gelatiniren. Enthält der Leim phosphorsauren Kalk, so fällt derselbe zu Boden, wenn die Lösung desselben mit reinem Kali zusammengebracht wird. Wird die in der Kälte erhaltene Lösung des Leims in verdünnten Alkalien genau mit Essigsäure gesättigt und dann abgedampft, so gelatinirt sie nicht beim Erkalten. Wird die Lösung verdunstet, so bleibt ein Rückstand, welcher aus verändertem Leim und essigsaurem Kali besteht, und in Weingeist löslich ist. Schwefelsäure fällt aus der weingeistigen Lösung schwefelsaures Kali in Verbindung mit verändertem Leim.

§. 530. *Verhalten des Leims zu den Salzen. Alaun* und *schwefelsaure Alaunerde* bringen in der Leimlösung keinen Niederschlag hervor, mit *salzsaurer Alaunerde,* oder einer Mischung von Kochsalz und Alaun entsteht ein weisser Niederschlag (Weissgerberei).

Wird eine Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxyd* mit einer concentrirten Leimlösung in der Kälte zusammengebracht, so

entsteht ein schwacher Niederschlag, welcher bei gelindem Erwärmen verschwindet; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag, welcher nach *Mulder* aus:

3 At.	Leim	43,39	39,64
6 „	Eisenoxyd	44,65	48,51
1 „	Schwefelsäure	11,96	11,85
		100,00	100,00.

oder aus 1 At. sechstel schwefelsaures Eisenoxyd 6 $Fe_2O_3 + SO_3$ und 3 At. Leim besteht. Seidenleim gibt einen Niederschlag, welcher 41 % Eisenoxyd enthält. Eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bewirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen einen Niederschlag in der Leimlösung.

Einfach Chlorzinn bewirkt in der Leimlösung nach *L. Gmelin* einen bräunlichen flockigen Niederschlag; *doppelt Chlorzinn* hingegen nicht. Weder *neutrales* noch *basisch essigsaures Bleioxyd* bringen in der Leimlösung einen Niederschlag hervor (nach *L. Gmelin* bewirkt Bleiessig eine starke Trübung und gesteht damit nach einigen Stunden zu einer weissen dicken Masse). *Sublimat* bewirkt einen weissen zusammenhängenden Niederschlag; auch *schwefelsaures Platinoxyd* und *Chlorplatin* bewirken eine Fällung. Die eigentliche Zusammensetzung dieser Niederschläge ist noch nicht genau ermittelt. Nach *Mulder* wird eine *Sublimatlösung* durch *Seidenleim* nicht gefällt; *essigsaures Bleioxyd* bewirkt einen Niederschlag.

Chondrin.

Knorpelleim. Gallerte.

5 ($N_4 C_{32} H_{26} O_{14}$) + S.

100 Theile: N 14,47 C 49,93 H 6,61 O 28,58 S 0,41 *).

J. Müller: Pogg. Annal. 38; 305.

Mulder: ibid. 44; 440.

Vogel: Journal de pharmac. Août 1841, 497.

Schröder: Erdm. und March. Journal 33; 364.

Scherer: Annal. der Pharmaz. 40; 50.

§. 531. *Vorkommen und Bildung.* Wie die Leim-gebenden Gewebe sind die Chondrin-gebenden nur Produkte des thierischen

---

*) Die Chondrin-gebenden Gewebe wurden von *Scherer* analysirt. *Liebig* berechnete aus seinen Resultaten die Formel:

$N_6 C_{48} H_{40} O_{20}$ = N 14,692 C 50,745 H 6,904 O 27,659.

Zu den Analysen 1 und 2 wurden fein vertheilter Rippenknorpel mit

Körpers, und im Pflanzenreiche sind bis jetzt noch keine ähnliche Verbindungen aufgefunden worden. Auch im Blute ist kein Chondrin enthalten; sie entstehen daher wie die Leim-gebenden Gebilde aus den Proteïnverbindungen im thierischen Körper.

§. 532. *Darstellung.* Die permanenten Knorpel (mit Ausnahme der Faserknorpel), wie die Knorpel des Kehlkopfes, die Rippenknorpel, Gelenkknorpel etc., werden 12—18 Stunden lang, oder bis zur vollständigen Auflösung, mit Wasser gekocht. Die Lösung wird verdunstet, wieder in heissem Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft, und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht.

§. 533. *Eigenschaften.* Im getrockneten Zustande ist das Chondrin weniger gefärbt als der Knochenleim. Die warme Auflösung gesteht nach dem Erkalten zu einer Gallerte. Gegen Wasser, Weingeist, Sublimat etc. verhält sich das Chondrin wie der Knochenleim.

Salpeter-haltigem Wasser digerirt, und hierauf mit Weingeist und Aether ausgekocht. Aschengehalt 6,6 %. Zu 3 und 4 diente die Cornea oculi, nachdem sie von der Tunica adnata und von der Membrana Descementi befreit und mit Aether und Weingeist ausgekocht war (§. 485). Aschengehalt 1,6 %.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	49,469	50,895	49,522	50,032
Wasserstoff	7,133	6,962	7,097	
Sauerstoff	28,463	27,235	28,982	
Stickstoff	14,908	14,908	14,399	
	100,000	100,000	100,000.	

Nach der *Liebig*'schen Formel für das Proteïn können die Chondrin-gebenden Gewebe als gebildet betrachtet werden aus:

	1 At.	Proteïn	$N_6\ C_{48}\ H_{36}\ O_{14}$
+	4 ,,	Wasser	$H_4\ O_4$
	2 ,,	Sauerstoff	O_2
=	1 ,,	Chondrin-gebendes Gewebe	$N_6\ C_{48}\ H_{40}\ O_{20}$.

Das Chondrin wurde von *Mulder*, *Vogel* und *Schröder* analysirt. Sie erhielten:

N 14,44 C 49,96 H 6,63 O 28,59 S 0,38 (*Mulder*).
N 14,55 C 48,97 H 6,53 O 29,63 S 0,32 (*Vogel*).
C 49,93 H 6,61 (*Schröder*).

Das von *Mulder* zur Analyse verwandte Chondrin war aus menschlichem Rippenknorpel erhalten. Es enthielt noch 6,37 % unorganische Salze.

Chlorchondrin. Wird in eine Lösung von Chondrin Chlorgas geleitet, so bildet sich ein weisser, in der Lösung suspendirt bleibender Körper. Nach dem Trocknen an der Luft ist derselbe hart und von See-grüner Farbe. Diese Verbindung besteht nach *Schröder* aus: 1 At. Chondrin (N_4 C_{32} H_{26} O_{14}) und 1 At. Chlor, oder aus:

N 13,30 C 45,96 H 6,09 O 26,31 Chl 8,31 (berechnet).
N 13,71 C 46,11 H 6,09 O 26,88 Chl 7,21 (gefunden).

Das Chondrin verbindet sich demnach mit Chlor und nicht mit chloriger Säure, wodurch es sich bestimmt von dem Knochenleim unterscheidet.

§. 534. *Unterscheidung des Chondrins vom Knochenleim.* Chondrin und Leim unterscheiden sich nach *Müller* noch durch folgende Verhältnisse:

1) *Alaun* und *schwefelsaure Thonerde* fällen das Chondrin aus seinen Lösungen in grossen, weissen, compacten Flocken, welche sich leicht zusammenballen. Leim wird von diesen Reagentien nicht gefällt. Um das Chondrin vollständig auszufällen, ist nur äusserst wenig Alaun oder schwefelsaure Thonerde nöthig. Die Niederschläge sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich, sie lösen sich aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. *J. Müller* hält diese Niederschläge für Verbindungen des Chondrins mit den genannten Salzen.

2) *Essigsäure* fällt das Chondrin in feinen Flocken und bewirkt eine weisse Trübung der Lösung. Der Niederschlag wird durch eine grosse Menge Essigsäure nicht wieder gelöst. Wird aber die Essigsäure durch kohlensaures Kali gesättigt, so erfolgt vollständige Lösung. Die Niederschläge von Alaun, schwefelsaurer Thonerde und Essigsäure werden von *wenig* zugesetztem essigsaurem Kali, essigsaurem Natron und Kochsalz nicht wieder gelöst; wird aber zu der Flüssigkeit, in welcher sich das Präcipitat gebildet, eine *grosse* Menge der genannten Salze gefügt, so erfolgt wieder vollständige Lösung.

3) *Schwefelsaures Eisenoxyd* bewirkt augenblicklich einen sehr starken Niederschlag in der Auflösung des Chondrins, welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels in der Hitze wieder löst. Dieser Niederschlag besteht nach den Versuchen von *Mulder* aus 12,41 Theilen schwefelsaurem Eisenoxyd und 87,59 Theilen Chondrin, oder aus 2 At. schwefelsaurem Eisenoxyd und 5 At. Chondrin nach der Formel N_4 C_{32} H_{26} O_{14}.

4) *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt sogleich in der Lösung des

Chondrins einen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist.

5) Eine Spur *Salzsäure*, nicht einmal ein Tropfen, bewirkt in der Chondrinlösung einen Niederschlag, welcher sich sogleich wieder löst, wenn noch Salzsäure zugefügt wird. In der salzsauren Lösung bewirkt anderthalb Cyaneisenkalium keine Fällung.

Eine concentrirte Chondrinlösung wird durch *kaustisches Kali* nicht getrübt. *Chlorplatin* bewirkt eine Trübung, salpetersaures Silberoxyd hingegen kaum eine Fällung.

§. 535. *Leim des elastischen Gewebes.* Der Leim vom elastischen Gewebe nähert sich mehr dem Chondrin als dem Knochenleim. Die Lösung wird von *essigsaurem Bleioxyd* schwach und von *Essigsäure* sehr stark getrübt; ebenso bewirken *Alaun* und *schwefelsaure Thonerde* einen Niederschlag; *schwefelsaures Eisenoxyd* bewirkt kaum eine Trübung. Der durch schwefelsaure Thonerde bewirkte Niederschlag ist im Ueberschuss das Fällungsmittel nicht wieder löslich.

Auch über die Knorpel und Knochen der Knorpelfische hat *J. Müller* sowohl in Beziehung ihrer Structur als ihrer chemischen Eigenschaft Versuche angestellt (l. c.). Der *Glaskörper vom Karpfen* zeigt folgendes Verhalten: Kaltes Wasser zieht daraus eine durch Weingeist und durch Kochen nicht fällbare, durch Galläpfelinfusion und essigsaurem Bleioxyd fällbare Materie aus. Durch Kochen wird etwas klebriges, nicht gelatinirendes, nicht durch Galläpfelinfusion fällbares, in Weingeist unlösliches Extract gewonnen, welches durch Essigsäure und Alaun nicht niedergeschlagen wird. Weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Essigsäure wird viel vom Glaskörper aufgelöst.

Die Knorpel-ähnlichen Knochen der Knorpelfische lassen sich durch lang fortgesetztes Kochen zu einer Flüssigkeit auflösen, welche nicht gelatinirt, aber sehr gut leimt, und ähnliche Reactionen gegen schwefelsaure Thonerde und Alaun, wie das Chondrin zeigt; essigsaures Bleioxyd und Weingeist bewirken aber keine Fällung; auch Salzsäure, Gold-, Platin- und Silbersalze bewirken keine Trübung.

Die organische Substanz in den ossificirten Fischknorpeln und den Rückenwirbeln wird beim langsamen Kochen aufgelöst; die Lösung gelatinirt aber nicht; sie wird gefällt durch Gerbstoff, aber nicht durch Alaun und Essigsäure; sie gleicht also mehr dem Knochenleim (§. 523).

Neossin.

Organische Materie der indischen Schwalbennester.

$N_2\ C_{22}\ H_{17}\ O_8$.

100 Theile:	N 11,62	C 55,17	H 6,96	O 26,25.	
gefunden:	N 11,64	C 54,61	H 7,02	O 26,53.	(Mulder.)
„	N 11,66	C 55,05	H 7,10	O 26,19.	(Mulder.)

Mulder: Erdm. und March. Journal 17; 59.

§. 536. *Vorkommen.* Die Nester der indischen Schwalben enthalten nach den Untersuchungen von *Mulder* 90,26 % Neossin (von νεοσσια Nest).

Schon *Döbereiner* hat gezeigt, dass diese Nester eine thierische Materie enthalten, welche in mehrerer Hinsicht mit dem Schleime der Knorpelfische Aehnlichkeit hat. Die thierische Abkunft dieser Substanz wurde durch *Raffles* und *E. Home* nachgewiesen.

§. 537. *Darstellung und Eigenschaften.* Die Nester werden durch abwechselndes Kochen mit Weingeist und Wasser vom Kochsalz, Chlormagnium, Fett, schwefelsauren und kohlensauren Natron befreit. Das Neossin bleibt Gallert-artig zurück. In diesem Zustande erscheint das Neossin vollkommen durchsichtig. Getrocknet ist es ganz weiss und lässt sich leicht zerreiben. Die Gallerte ist in Wasser, Weingeist, Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, so wie in schwachem Ammoniak und in verdünnter Kalilauge unlöslich.

§. 538. *Zersetzungen und Verbindungen.* Starke *Salpetersäure* verwandelt das Neossin zum Theil in Xanthoproteïnsäure. Kochende *Salzsäure* löst es auf; es wird aber bei Zutritt der Luft ähnlich wie das Proteïn zersetzt. In *starker Kalilauge* ist es unter Entwicklung von Ammoniak löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und *salpetersaures Silberoxyd* bewirken eine Contraction der Gallerte; wahrscheinlich bilden sich Verbindungen der Gallerte mit den Basen dieser Salze.

Zersetzungsprodukte der Proteïnverbindungen und der Leim- und Chondrin-gebenden Gewebe.

1) *Durch Einwirkung chemischer Reagentien.*

Xanthoproteïnsäure.

Wasserfrei: $N_4\ C_{34}\ H_{24}\ O_{12}$.

Für sich: $N_4\ C_{34}\ H_{24}\ O_{12} + 2$ aq.

Atomgewicht: H = 1 . 446,48 O = 100 . 5031,42.

100 Theile: N 14,07 C 51,65 H 6,25 O 27,83 *).

Mulder: Erdm. und March. Journal 16; 299.

*) *Mulder* analysirte die Säure für sich und in Verbindung mit Baryt und Bleioxyd. Er nimmt an, dass das bei 130⁰ getrocknete Barytsalz noch 1 At.

§. 539. *Bildung und Darstellung.* Die Xanthoproteïnsäure, welche von *Vauquelin* u. *Fourcroy* entdeckt wurde, bildet sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Proteïn und Proteïnverbindungen, wie auf Fibrin, Albumin, Caseïn, Oxyproteïn, Neossin etc. (S. 299). Um sie zu erhalten, wird reines, Wasser-haltiges Albumin (nicht getrocknetes) 24 Stunden lang in der Kälte mit reiner Salpetersäure digerirt. Der gebildete gelbe Körper wird mit Wasser ausgewaschen, das gelbe Pulver auf einem Filter gesammelt, ausgedrückt, und mit kochendem Weingeist und kochendem Wasser so lange behandelt, bis es nicht mehr auf blaues Lakmuspapier reagirt, und hierauf getrocknet.

§. 540. *Eigenschaften.* Getrocknet hat die Xanthoproteïnsäure eine schöne gelbe bis orangerothe Farbe. In kaltem Wasser, Weingeist und Aether ist sie unlöslich, auch im kochenden Wasser ist sie nur in geringer Menge löslich. Sie ist schwerer als Wasser, verbrennt mit Flamme und hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche ohne Rückstand verbrennt. Wie das Proteïn verbindet sich die Xanthoproteïnsäure sowohl mit den Säuren als mit den Basen.

§. 541. *Verhalten der Xanthoprotheïnsäure zu den Säuren.* 1) *Salpetersäure* löst die Xanthoproteïnsäure in gelinder Wärme zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche aus xanthoproteïnsaurem Ammoniak, Kleesäure und Salpetersäure besteht. Wird die Lösung mit Wasser vermischt, so fällt eine weisse Verbindung von Salpetersäure mit Xanthoproteïnsäure nieder. Dieselbe zersetzt

---

Wasser enthalte, und dass das bei gleicher Temperatur getrocknete Bleisalz Wasser-frei sei. Die bei 130° getrocknete Wasser-haltige Säure gab:

34 At.	Kohlenstoff	51,25	51,39	51,60
26 „	Wasserstoff	6,64	6,50	6,65
14 „	Sauerstoff	28,11	28,11	27,75
4 „	Stickstoff	14,00	14,00	14,00
		100,00	100,00	100,00.

Das *Barytsalz* und *Bleisalz* wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Barytsalz.		gefunden.	*Bleisalz.*		gefunden.
C_{34}	52,83	52,47	C_{34}	54,07	53,62
H_{25}	6,34	6,79	H_{24}	6,23	6,55
O_{13}	26,40	26,34	O_{12}	24,96	24,94
N_4	14,40	14,30	N_4	14,74	14,89

Die Formel der Säure ist wahrscheinlich: $N_2 C_{34} H_{24} O_4 + 2 N O_4 + 2$ aq. $= (N_2 C_{34} H_{24} O_4, N O_3) + N O_5 + 2$ aq., d. h. sie ist eine gepaarte Säure (S. 300).

sich beim Auswaschen mit Wasser in Salpetersäure und Xanthoproteïnsäure, welche rein mit gelber Farbe zurückbleibt. In höherer Temperatur wird die Säure vollständig zersetzt und Kleesäure gebildet.

2) *Chlorige Säure und Xanthoproteïnsäure.* Wird Chlorgas in die ammoniakalische Lösung der Xanthoproteïnsäure geleitet, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit nach und nach. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken, welche abfiltrirt und getrocknet, citronengelb erscheinen. Diese Flocken bestehen aus 2 At. Xanthoproteïnsäure und 1 At. chloriger Säure; in der Lösung findet sich freie Salzsäure. *Mulder* erhielt bei der Analyse folgende Resultate:

68 At. Kohlenstoff	49,50	49,61	49,28
50 „ Wasserstoff	5,95	6,22	6,36
26 „ Sauerstoff	24,79	23,92	
8 „ Stickstoff	12,68	12,89	
1 „ Chlorige Säure	7,08	7,36	6,88
	100,00	100,00.	

$2\,(N_4\,C_{34}\,H_{24}\,O_{12},\,H\,O) + Chl\,O_3.$

Mit Ammoniak behandelt gibt die Verbindung Stickstoff, Salmiak und Xanthoproteïnsäure.

3) *Schwefelsäure* greift in der Kälte die Xanthoproteïnsäure anfangs nicht an. Später aber und in gelinder Wärme wird sie gelöst, und es entsteht eine rothe Flüssigkeit, woraus Wasser eine weisse Verbindung von Schwefelsäure mit Xanthoproteïnsäure fällt, welche durch Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure verliert. In hoher Temperatur wird die Xanthoproteïnsäure von der Schwefelsäure zersetzt.

4) *Chlorwasserstoffsäure* löst die Säure, aber nicht mit blauer Farbe auf.

§. 542. *Verbindungen der Xanthoproteïnsäure mit den Basen. Ammoniak, Kali, Natron, Kalk-* und *Barytwasser* lösen die Xanthoproteïnsäure mit gelber oder rother Farbe, je nach der Concentration, auf. Salpetersäure schlägt aus den alkalischen Lösungen die Säure mit weisser Farbe nieder; dieselbe nimmt wieder die gelbe Farbe an, wenn die Salpetersäure durch Auswaschen entfernt wird. Die neutralen alkalischen Salze sind roth, die basischen gelb. Das *Barytsalz*, erhalten durch Auflösen der Xanthoproteïnsäure in kaltem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abdampfen der rothen Lösung, ist in Wasser schwer löslich und unlöslich in Weingeist und Aether. Es besitzt eine schöne rothe Farbe.

Xanthoprotheïnsaurer Kalk. Wird die Säure mit einem kleinen Ueberschuss Kalk gekocht, so wird die Flüssigkeit farblos, und es scheidet sich ein unlösliches, gelbes, basisches Salz aus. *Ammoniak* löst die Säure zu einer rothen Flüssigkeit auf; nach dem Abdampfen bleibt doppelt xanthoproteïnsaures Ammoniak mit rother Farbe zurück.

Anderthalb Chloreisen, *schwefelsaures Kupferoxyd*, *essigsaures Bleioxyd* und *salpetersaures Silberoxyd* geben mit der Lösung des Ammoniaksalzes gelbe oder orangenfarbige Niederschläge, welche beim Trocknen roth werden.

Protid und Erythro-Protid.

§. 543. *Bildung und Darstellung.* Diese Extract-artigen Verbindungen bilden sich bei der Zersetzung der Proteïnverbindungen durch kaustische Alkalien (§. 258). Sie werden erhalten, wenn gereinigtes Albumin mehrere Tage, oder so lange mit verdünnter Kalilauge gekocht wird, als sich noch Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure gesättigt, das schwefelsaure Kali durch Krystallisation grösstentheils entfernt und das zurückgebliebene Extract mit kochendem Weingeist behandelt. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung fällt Leuzin und ein rother Extractivstoff zu Boden, welcher ein Gemenge ist von viel Erytho-Protid mit wenig Protid. In der farblosen Lösung bleibt neben Leuzin ein wenig Erythro-Protid und viel Protid zurück. Zu der Lösung wird neutrales essigsaures Bleioxyd gesetzt, wodurch das Erythro-Protid gefällt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Bleiessig eine Verbindung von Bleioxyd mit Protid gefällt. Dieselbe wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Abdampfen der wässerigen Lösung das Protid in Gestalt einer farblosen und zerreiblichen Substanz erhalten. In dem Weingeist bleibt das *Leuzin* gelöst.

Um das Erythro-Protid zu erhalten, wird das erwähnte rothe Extract in Wasser gelöst, und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ist farblos, sie wird aber, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt ist, wieder roth.

Protid $N\,C_{13}\,H_9\,O_4$. Das Protid besitzt einen bittern Geschmack und ist in Wasser und kaltem Weingeist löslich. Die Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber nicht durch Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und Galläpfeltinctur. *Mulder* fand das Protid zusammengesetzt aus:

			gefunden.
13 At.	Kohlenstoff	59,04	59,20
9 „	Wasserstoff	6,67	6,62
4 „	Sauerstoff	23,77	23,62
1 „	Stickstoff	10,52	10,56
		100,00	100,00.

Vergleichung des Protids mit dem Knochenleim. Wird zu den Bestandtheilen von 1 At. Protid 1 At. Stickstoff und 1 At. Wasser gerechnet, so ergibt sich die Zusammensetzung des Knochenleims: $N\,C_{13}\,H_9\,O_4 + N + H\,O = N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_5$.

Erythro-Protid $N\,C_{13}\,H_8\,O_5$. Wird die wässerige Lösung des Erythro-Protids zur Trockne verdampft, so bleibt ein fester, braun-rother Körper, der aus der Luft keine Feuchtigkeit anzieht, einen fast unmerklichen bittern Geschmack besitzt, in Wasser und kochendem Weingeist löslich ist, und sich in kaltem Weingeist nur in geringer Menge löst. Die wässerige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und Galläpfeltinctur gefällt. Es besteht nach *Mulder* aus:

			gefunden.
13 At.	Kohlenstoff	56,12	56,63
8 „	Wasserstoff	5,64	5,93
5 „	Sauerstoff	28,24	27,23
1 „	Stickstoff	10,00	10,23
		100,00	100,00.

Vergleichung des Erythro-Protids mit Protid und Knochenleim. Das Erythro-Protid enthält 1 At. Sauerstoff mehr und 1 At. Wasserstoff weniger als das Protid. 1 At. Protid + 2 At. Sauerstoff können demnach 1 At. Erythro-Protid und 1 At. Wasser bilden.

1 At. Protid	$N\,C_{13}\,H_9\,O_4$	=	1 At. Erythro-Protid	$N\,C_{15}\,H_8\,O_5$
2 „ Sauerstoff	O_2		1 „ Wasser	$H\,O$
	$N\,C_{13}\,H_9\,O_6$.			$N\,C_{13}\,H_9\,O_6$.

und wird von 1 At. Knochenleim 1 At. Amid abgezogen, so bleibt 1 At. Erythro-Protid.

1 At. Leim	$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_5$
— 1 „ Amid	$N\;\;H_2$
= 1 „ Erythro-Protid	$N\,C_{13}\,H_8\,O_5$.

Dieser nahe Zusammenhang der Leim-gebenden Gewebe mit den Zersetzungsprodukten des Proteïns ist sehr interessant, und erklärt vielleicht die Bildung der erstern aus dem Albumin.

Leuzin und Leimzucker.

Braconnot: Annal. de chimie et de physiq. 13; 119. Gilberts Annal. 70; 396.
Mulder: Erdm. und March. Journal 16; 295.
Boussingault: ibid. 24; 173.

§. 544. *Bildung.* Leuzin und Leimzucker wurden von *Braconnot* entdeckt. Das Leuzin entsteht durch Zersetzung der Proteïnverbindungen mittelst reiner Alkalien (gleichzeitig mit Protid und Erythro-Protid, §. 258) und durch Zersetzung des Leims gemeinschaftlich mit Leimzucker sowohl durch reine Alkalien als durch Behandlung mit Schwefelsäure (S. 613). Nach *Mulder* soll auch beim Faulen des Caseïns Leuzin gebildet werden (s. Käsoxyd); es entsteht ferner bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Fleisch.

§. 545. *Darstellung.* 1) Die weingeistige Lösung, aus welcher sich nach dem Erkalten das Erythro-Protid abgesetzt hat (§. 513), wird langsam verdunstet, und dadurch das Leuzin in Krystallen gewonnen; das Protid bleibt gelöst. 2) Ein Gemenge von 1 Theil Tischlerleim und 2 Theilen Schwefelsäure wird 24 Stunden stehen gelassen, dann mit 8 Theilen Wasser verdünnt und 5 Stunden lang gekocht. Hierauf wird die Säure durch Kreide gesättigt, und die vom schwefelsauren Kalk getrennte Flüssigkeit abgedampft. Der Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt zuerst der Leimzucker und dann das Leuzin. 3) Leim wird so lange mit Aetzlauge gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Das Alkali wird hierauf mit Schwefelsäure gesättigt und die Flüssigkeit verdunstet; der Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, in welchem sich Leuzin und Leimzucker lösen. Die Trennung geschieht durch langsames Verdunsten. Bei Anwendung der Schwefelsäure bildet sich mehr Leuzin, und bei Anwendung von Kali mehr Leimzucker.

§. 546. *Leuzin* $N\,C_{12}\,H_{12}\,O_4$. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Leuzin in Perlmutter-glänzenden Schuppen, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Cholstearin haben. Es fühlt sich weich an, ist in 27,7 Theilen kaltem Wasser und in 658 Theilen Weingeist von 0,828 spez. Gewicht löslich. Eine in der Wärme gesättigte weingeistige Lösung trübt sich beim Erkalten. In Aether ist es unlöslich; Geschmack- und Geruch-los. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Bei 170° sublimirt das Leuzin vollständig ohne Zersetzung und vorhergegangener Schmelzung. Es enthält kein chemisch gebundenes

Wasser. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich. Nach *Mulder* besteht das Leuzin aus:

			gefunden.	
12 At.	Kohlenstoff	55,79	55,64	55,53
12 „	Wasserstoff	9,11	9,30	9,22
4 „	Sauerstoff	24,33	24,55	24,74
1 „	Stickstoff	10,77	10,51	10,51
		100,00	100,00	100,00.

§. 547. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) *Salpetersäure* verbindet sich in der Kälte mit dem Leuzin zu einer gepaarten Säure. In der Wärme entwickeln sich Gase, und zuletzt bleibt nichts zurück.

2) *Chlorgas* zerstört das Leuzin. Es bildet sich Salzsäure und unter andern Produkten ein brauner, Harz-ähnlichen Körper und eine flüchtige Flüssigkeit von schön rother Farbe.

3) Das Leuzin absorbirt *salzsaures Gas* und bildet mit demselben eine aus gleichen Atomen bestehende Verbindung.

4) Von *kaustischem Ammoniak* wird es in grösserer Menge als vom Wasser gelöst. Die Lösung des Leuzins wird von *salpetersaurem Quecksilberoxyd* vollständig in Gestalt eines weissen Magmas nach *Braconnot* gefällt. Die darüber stehende Flüssigkeit besitzt eine rosenrothe Farbe.

§. 548. *Leuzin-Salpetersäure.* Die Verbindung wurde von *Braconnot* entdeckt und von *Mulder* analysirt. Um sie zu erhalten, wird Leuzin bei gelinder Wärme in Salpetersäure gelöst. Nach dem Verdunsten krystallisirt die Verbindung in Gestalt kleiner, weisser Krystalle, welche durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der überschüssigen Säure befreit werden. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren wird die Säure gereinigt. Sie besteht aus:

1 At.	Leuzin	N	C_{12}	H_{12}	O_4	= N 14,70 C 37,69 H 6,61 O 41,00
1 „	Salpetersäure	N			O_5	C 38,03 H 6,87 (gefunden).
1 „	Wasser			H	O	
		N_2	C_{12}	H_{13}	O_{10}.	

Die Leuzin-Salpetersäure besitzt einen sauren, nicht besonders scharfen Geschmack, und bildet mit den Basen Salze, welche wie die salpetersauren krystallisiren und beim Erhitzen detoniren. Sie sind jedoch noch wenig untersucht.

§. 549. *Leimzucker oder Leimsüss* $N_2 C_8 H_7 O_5$ = N 22,80 C 39,39 H 5,62 O 32,19. Wird die weingeistige Auflösung des Leimzuckers der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt

er in grossen, prismatischen Krystallen, wenn der Weingeist stark, und in Rhomboiden, wenn derselbe verdünnt ist. Die Krystalle sind Farb- und Geruch-los, und besitzen einen sehr süssen Geschmack. Er bedarf 41¼ Theile Wasser und 931 Theile Weingeist von 0,828 spez. Gewicht bei 17,5^0 zur Auflösung. In verdünntem Weingeist ist er leichter löslich; die in der Siedhitze gesättigte weingeistige Lösung trübt sich beim Erkalten. Bei 110^0 verliert der Leimzucker kein Wasser, wird er aber mit Bleioxyd gemengt, so entweichen 2 At. Wasser. Der krystallisirte Leimzucker enthält daher noch 2 At. Wasser. Derselbe besteht nach *Mulder* aus:

			gefunden.		
8 At.	Kohlenstoff	34,39	34,27	34,06	34,19
9 „	Wasserstoff	6,32	6,51	6,49	6,48
7 „	Sauerstoff	39,37	39,38	39,61	39,49
2 „	Stickstoff	19,92	19,84	19,84	19,84
		100,00	100,00	100,00	100,00.

$N_2\ C_8\ H_7\ O_5 + 2\ HO$.

Nach *Boussingault* besteht der Leimzucker aus:

			gefunden.		
16 At.	Kohlenstoff	33,97	33,80	34,03	33,60
18 „	Wasserstoff	6,54	46,34		6,45
14 „	Sauerstoff	39,47	0,98		
4 „	Stickstoff	20,02	19,08		
		100,00	100,00.		

Er enthält dann bei 120^0 noch 3 At. Wasser, welche durch Basen vertreten werden können. Die Formel des krystallisirten Leimzuckers ist nach *Boussingault:* $N_4 C_{16} H_{15} O_{11} + 3\ HO$.

§. 550. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Bei 178^0 fängt der Leimzucker an zu schmelzen und zersetzt sich; es entweichen die Produkte thierischer Körper; zurückbleibt eine voluminöse Kohle, welche vollständig verbrennt.

2) *Salpetersäure* löst den Leimzucker sowohl in der Kälte als in der Wärme auf und bildet mit derselben die Leimzucker-Salpetersäure.

3) Bei 100^0 wirkt das *Chlor* nicht auf den Leimzucker ein. Wird Chlor bei gewöhnlicher Temperatur mit demselben zusammengebracht, so entwickelt sich Wasser und Salzsäure, unter Bildung derselben braunen Substanz, welche durch Einwirkung von Chlor auf Leuzin entsteht. Aus der stark sauren Flüssigkeit scheiden sich grosse, prismatische Krystalle aus, welche noch

nicht untersucht sind *(Mulder)*. Brom und Jod verhalten sich wie Chlor.

4) In der *Schwefelsäure* löst sich der Leimzucker bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; beim Erhitzen tritt Schwärzung ein.

Die wässerige Lösung des Leimzuckers reagirt weder sauer noch basisch. Keine Fällung bewirken: *schwefelsaures Kupferoxyd*, *Bleiessig*, *salpetersaures Silberoxyd*, *Quecksilberoxyd* und *Quecksilberoxydul* und *Galläpfeltinktur*. *Salpetersaures Eisenoxyd* bewirkt eine rothbraune Färbung. Wird Leimsüss mit *Bleioxyd* gekocht, so bildet sich eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Die lösliche Verbindung kann in prismatischen Krystallen erhalten werden, welche im Luft-leeren Raum effloresciren. Diese Verbindung besteht nach den Analysen von *Mulder* aus 1 At. Leimzucker und 2 At. Bleioxyd; dabei entweichen 2 At. chemisch gebundenes Wasser. Die verwitterten Krystalle enthalten 64,93 % Bleioxyd *(Mulder)*.

Boussingault untersuchte die Blei-, Kupfer- und Silberoxydverbindungen des Leimzuckers.

Leimzucker-Bleioxyd wird erhalten durch Kochen einer Leimzuckerlösung mit Bleioxyd. Die Verbindung krystallisirt in schönen farblosen Nadeln. Bei 120—150° getrocknet besteht sie aus:

			gefunden.	
16 At.	Kohlenstoff	13,68	13,29	Mittel von 4 Analysen.
15 „	Wasserstoff	2,13	2,04	
11 „	Sauerstoff	12,54	11,99	
4 „	Stickstoff	8,07	7,78	
4 „	Bleioxyd	63,58	64,90	
		100,00	100,00.	

$4\,PbO + N_4\,C_{16}\,H_{15}\,O_{11}$.

Leimzucker-Kupferoxyd. Eine Auflösung von Leimzucker wird mit Kupferoxyd gekocht. Wird die schöne Himmel-blaue concentrirte Lösung rasch filtrirt, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese Verbindung, welche sich in Wasser leicht löst, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. Bei 120° verliert sie ihr Wasser und besteht dann aus:

			gefunden.	
16 At. Kohlenstoff	23,2	23,63	23,51
15 „ Wasserstoff	3,6	3,73	3,76
11 „ Sauerstoff	21,2	21,17	
4 „ Stickstoff	13,7	13,92	
4 „ Kupferoxyd	38,3	37,60	
	100,0	100,00.	

$4\,CuO + N_4\,C_{16}\,H_{15}\,O_{11}$.

Leimzucker-Silberoxyd. Das Silberoxyd ist in der Wärme leicht in einer Lösung von Leimzucker löslich; es ist aber schwierig ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Wird die gesättigte Lösung noch warm filtrirt, so setzen sich körnige, ganz durchsichtige Krystalle ab, welche bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung haben:

		gefunden.			
16 At. Kohlenstoff	13,33	13,63	13,61	13,73	14,24
15 „ Wasserstoff	2,08	2,17	2,27		2,31
11 „ Sauerstoff	12,22	12,31			
4 „ Stickstoff	7,87	8,07			
4 „ Silberoxyd	64,50	63,80	63,70	63,75	64,28
	100,00	100,00.			

$4\,AgO + N_4\,C_{16}\,H_{15}\,O_{11}$.

Wird die Mutterlauge, aus der sich die Krystalle abgeschieden, im Luft-leeren Raume verdunstet, so bleibt eine körnige Masse zurück, welche sich leichter als die Krystalle in Wasser löst. Diese Verbindung fand *Boussingault* zusammengesetzt aus:

N 10,13 C 17,15 H 2,74 O 15,68 AgO 54,30.

§. 551. *Ueber die Zusammensetzung des Leimzuckers. Mulder* macht folgende Vergleichung zwischen Rohrzucker und Leimzucker:

½ At. Rohrzucker		$C_6\,H_5\,O_5$
+ 1 „ Harnstoff		$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$
= 1 „ Leimzucker		$N_2\,C_8\,H_9\,O_7$.

Leimzucker könnte demnach aus Rohrzucker und Harnstoff bestehen; bis jetzt ist aber weder Rohrzucker, noch Harnstoff, noch kohlensaures Ammoniak aus Leimzucker erhalten worden. Auch die Kupferprobe zeigt in der Leimzuckerlösung keinen gewöhnlichen Zucker an, und ebenso wenig geht dieselbe, mit Hefe zusammengebracht, in Gährung über. Die Zusammensetzung des wasserfreien Leimzuckers ist auch nach *Mulder* nicht $N_2\,C_8\,H_9\,O_7$, sondern $N_2\,C_8\,H_7\,O_5$.

§. 552. *Leimzucker-Salpetersäure.* Die Leimzucker-Salpetersäure wurde von *Braconnot* entdeckt und von *Mulder* und *Boussingault* analysirt *). Um sie zu erhalten, wird Leimzucker in warmer Salpetersäure gelöst; nach dem Erkalten bilden sich Krystalle, welche mehrere Formen annehmen. Wird die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, so entstehen oft nur Krystalle, wenn sie geschüttelt wird; dann aber erzeugt sich plötzlich eine krystallinische, aus Nadeln bestehende Masse; die Nadeln gehen dann von einem gemeinschaftlichen Punkte aus. Gewöhnlich werden schöne, durchsichtige, rhombische Krystalle gewonnen. Sie besitzt einen sauren und zugleich süsslichen Geschmack, ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Weingeist.

§. 553. *Leimzucker-salpetersaure Salze.* Nach der Formel von *Mulder* sättigt die Säure 3 At. Basis. Sie ist dann keine

---

*) Nach *Mulder* besteht diese Säure aus:

$N_4\ C_8\ H_{11}\ O_{19}$.

100 Theile: N 21,11 C 18,19 H 4,09 O 56,61.

Gefunden: C 18,33 H 4,31.

oder aus:

	1 At.	Leimzucker	$N_2\ C_8\ H_7\ O_5$
+	2 „	Salpetersäure	$N_2\ O_{10}$
	4 „	Wasser	$H_4\ O_4$
=	1 „	Leimzucker-Salpetersäure	$N_4\ C_8\ H_{11}\ O_{19}$.

Nach *Boussingault*, welcher das Atomgewicht des Leimzuckers noch einmal so gross annimmt, ist die Formel der Leimzucker-Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur: $N_8\ C_{16}\ H_{24}\ O_{40} = N_8\ C_{16}\ H_{17}\ O_{33} + 7\ HO$. Bei 110° verliert sie 3 At. Wasser, und in Verbindung mit den Basen sämmtliches Wasser, oder:

Bei gewöhnlicher Temperatur.		gefunden.	Bei 110°.		In Verbindung mit Basen.		gefunden.
C_{16}	17,35	17,32	C_{16}	18,2	C_{16}	19,58	19,61
H_{24}	4,32	4,53	H_{21}	4,0	H_{17}	3,46	3,63
O_{40}	57,85	57,95	O_{37}	56,3	O_{33}	53,85	53,75
N_8	20,48	20,20	N_8	21,5	N_8	23,11	23,01
	100,00	100,00.		100,0.		100,00	100,00.

Die Wasser-freie Leimzucker-Salpetersäure besteht daher nach *Boussingault* aus:

	1 At.	Leimzucker	$N_4\ C_{16}\ H_{15}\ O_{11}$
+	4 „	Salpetersäure	$N_4\ O_{20}$
	2 „	Wasser	$H_2\ O_2$
=	1 „	Leimzucker-Salpetersäure	$N_8\ C_{16}\ H_{17}\ O_{33}$.

eigentliche gepaarte Säure, indem ihre Verbindungen mit den Basen als Doppelsalze, bestehend aus salpetersauren und Leimzucker-Verbindungen zu betrachten sind. 2 At. Basis sind mit der Salpetersäure und 1 At. mit dem Leimzucker verbunden.

Nach *Boussingault* sättigt die Säure 4 und 8 At. Basis. Da nach seiner Formel die Säure 4 At. Salpetersäure enthält, so würde in den Verbindungen mit 4 At. Basis der Leimzucker als Paarling enthalten sein, oder es könnte angenommen werden, 2 At. Salpetersäure seien mit dem Leimzucker verbunden und 2 At. frei vorhanden; dann würde die Leimzucker-salpetersauren Salze ebenfalls Doppelsalze darstellen. Die Leimzucker-salpetersauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Die Salze können ausser der directen Verbindung auch erhalten werden, wenn zu der Verbindung des Leimzuckers mit einer Basis Salpetersäure oder zu einem salpetersauren Salze Leimzucker gesetzt wird.

Leimzucker-salpetersaures Kali. Krystallisirt in Nadeln und schmilzt wie Salpeter. Es besitzt einen Salpeter-artigen, zugleich süsslichen Geschmack und besteht nach *Boussingault* aus:

				gefunden.
16	At.	Kohlenstoff	14,14	14,24
17	„	Wasserstoff	2,50	2,50
33	„	Sauerstoff	38,87	38,82
8	„	Stickstoff	16,69	16,61
4	„	Kali	27,80	27,83
			100,00	100,00.

$$4\,KO + N_8 C_{16} H_{17} O_{33} = 2\,(KO, NO_5) + 2\,(KO + N_4 C_{16} H_{15} O_{11}, NO_5) + 2\,HO.$$
$$= 4\,(KO, NO_5) + N_4 C_{16} H_{15} O_{11} + 2\,HO.$$
$$= (4\,KO + N_4 C_{16} H_{15} O_{11}) + 4\,NO_5 + 2\,HO.$$

Leimzucker-salpetersaurer Baryt entspricht nach *Mulder* der Formel:

$$2\,(BaO, NO_5) + (BaO, N_2 C_8 H_6 O_5).$$

Das *Kalksalz* krystallisirt in Nadel-förmigen Krystallen, die an der Luft nicht feucht werden, und sich in Weingeist in geringer Menge lösen.

Die *Salze* der *Bittererde*, des *Zink-* und *Eisenoxyduls* zerfliessen an der Luft.

Leimzucker-salpetersaures Bleioxyd. Dieses Salz wird erhalten, wenn zu der Verbindung des Leimzuckers mit Bleioxyd Salpetersäure gesetzt wird; es bildet eine Gummi-artige Masse, welche an der Luft nicht feucht wird und beim Erhitzen explodirt.

Leimzucker-salpetersaures Kupferoxyd krystallisirt in Himmelblauen, Luft-beständigen Nadeln. Beim Erhitzen über 160° de-

tomirt es, und ist desshalb schwer zu trocknen. Bei gewöhnlicher Temperatur im Luft-leeren Raum getrocknet, besteht es nach *Boussingault* aus:

16 At.	Kohlenstoff	11,03	11,04
24 „	Wasserstoff	2,75	2,89
40 „	Sauerstoff	36,77	37,05
8 „	Stickstoff	13,01	12,75
8 „	Kupferoxyd	36,44	36,27
		100,00	100,00.

$$8\,CuO + N_8C_{16}H_{17}O_{33} + 7\,HO = 4\,(2\,CuO + NO_5) + N_4C_{16}H_{15}O_{11} + 7\,HO.$$

Leimzucker-salpetersaures Silberoxyd. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit Leimzucker vermischt und die Lösung im Luft-leeren Raume verdunstet. Die erhaltenen Krystalle bestehen nach *Boussingault* aus:

$$4\,AgO + N_8C_{16}H_{17}O_{33} = 4\,(AgO,\,NO_5) + N_4C_{16}H_{30}O_{11} + 2\,HO.$$
$$= (4\,AgO,\,N_4C_{16}H_{15}O_{11}) + 4\,NO_5 + 2\,HO.$$

Käsoxyd und Kässäure.

Aposepedin (von ἀπὸ und σεπεδων durch Fäulniss gebildet).

§. 554. Es ist bereits S. 536, 3, angegeben, dass bei der Fäulniss des Käses eine eigenthümliche Substanz gebildet wird, welche sich in Weingeist nicht löst, die Fähigkeit besitzt zu krystallisiren, und von *Prout* Käsoxyd genannt wurde. Dieselbe Substanz ist das Aposepedin *Braconnots.* In der weingeistigen Lösung (S. 536) befinden sich mehrere Ammoniaksalze und eine eigenthümliche Säure, welche *Prout* mit Kässäure bezeichnet hat. Nach *Mulder* ist das Käsoxyd unreines Leuzin, und er hat aus demselben einen Körper abgeschieden, welcher alle Eigenschaften des Leuzins zeigte.

Käsoxyd oder Aposepedin. Das durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Käsoxyd, ist Geruch-los, besitzt einen schwach bittern Geschmack nach gebratenem Fleisch, knirscht zwischen den Zähnen, ist schwerer als Wasser, und grösstentheils ohne Zersetzung in einem Luftstrome sublimirbar. Bei der trockenen Destillation gibt es ausser den gewöhnlichen Produkten, auch Schwefelammonium. Es löst sich in 22 Theilen Wasser von $+ 14^0$; die Lösung geht nach einiger Zeit in Fäulniss über. In Weingeist ist es nur in geringer Menge löslich. Salpetersäure verwandelt es in eine bittere Materie ohne Bildung von Kleesäure. Galläpfeltinctur bewirkt in der wässerigen Lösung einen weissen dicken Niederschlag; Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd bewirken keine Fällung.

Von den Eigenschaften der *Kässäure* ist nur wenig bekannt. Sie krystallisirt nicht, sondern erscheint Syrup-artig und besitzt einen säuerlich-bittern Geschmack. Mit Salpetersäure behandelt soll sie Kleesäure,

Benzoesäure und Nitrospirolsäure (Picrinsalpetersäure) geben. Sie ist nicht flüchtig, und gibt bei der trockenen Destillation Stickstoff-haltige Produkte. In der Lösung der Kässäure bringen salpetersaures Silberoxyd und Sublimatlösung weisse Niederschläge hervor; ebenso Galläpfeltinctur. Ohne Wirkung sind Kalk-, Zinn- und Bleisalze, so wie Chlorplatin.

2) *Unter Mitwirkung des lebenden Körpers* (Seite 620).

§. 555. In dem Verhältnisse, als sich das Thier neue Nahrungsstoffe aneignet, werden, wenn keine Massenzunahme statt findet, die früher aufgenommenen zersetzt und unter Mitwirkung der Luft wieder aus dem Körper entfernt (§. 14). Es gehen daher im thierischen Körper gleichzeitig zwei Prozesse neben einander vor: der Assimilations- und der Ausscheidungsprozess (§. 194). Die Produkte des letztern werden im Allgemeinen *Absonderungsprodukte* genannt. Einige derselben werden jedoch nicht aus dem Körper entfernt, sondern sie dienen noch zur Erweichung gewisser vitaler Zwecke, und zu diesen gehört der sogenannte Schleim, der Speichel, der Magensaft und theilweise auch die Galle. Andere sind dazu bestimmt, Alles, was für den Lebensprozess untauglich geworden ist, aus dem Körper zu entfernen; diese sind die eigentlichen Excremente, zu denen der Harn, der Koth und die Produkte, welche durch den Athmungsprozess und die Ausdunstung im Allgemeinen ausgeschieden werden, gehören. In den meisten dieser Absonderungsprodukten finden sich bestimmte chemische Verbindungen vor, so im Speichel der Speichelstoff, in der Galle die Gallensäure, im Harn der Harnstoff und die Harnsäure etc. (Verschieden von diesen Absonderungsprodukten ist die Milch, welche dazu bestimmt ist, dem Thiere gleich nach der Geburt zur Nahrung zu dienen, und in welcher sich die eigentlichen Nahrungsstoffe in unveränderter Form vorfinden.)

Thierschleim.

Mucus.

§. 556. Unter Schleim wird gewöhnlich das Absonderungsprodukt verstanden, welches von der Oberfläche der Schleimhäute abgeschieden wird. Unter dieser Bezeichnung werden aber drei ihrem Ursprunge, ihrer physiologischen Bedeutung und ihrer Zusammensetzung nach verschiedene Materien begriffen: 1) Die abgestossene Oberhaut der Schleimhäute, 2) Eiter, der sich im Reizungs- und Entzündungszustande der Schleimhäute auf ihrer Oberfläche unter der Oberhaut bildet (der Ausfluss beim Schnupfen, Katarrh etc.), und 3) das flüssige Secret

der Schleimdrüsen oder der eigentliche Schleim, welcher für die Schleimhäute das ist, was der Schweiss für die äussere Haut. Die chemischen Untersuchungen beziehen sich entweder auf Eiter-artige Secrete, z. B. den Schleim, der aus der Nase oder aus der Lunge kommt, oder auf Epithelium, so der Schleim, welcher dem Speichel, der Galle, dem Koth und Urin beigemengt ist. In allen diesen Fällen besteht der Schleim: 1) aus einer Flüssigkeit von sehr verschiedener Constitution, und 2) aus den in denselben suspendirten microscopischen Elementen des Eiters oder der Oberhaut, welche beim Filtriren auf dem Filtrum zurückbleiben. Dieser Rückstand, ausgewaschen und getrocknet, stellt eine durchscheinende und spröde Masse dar, welche Mucus genannt wird. Dieser sogenannte Schleim ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, besitzt aber das Vermögen darin aufzuquellen, in dem die Bläschen, aus welchen er besteht, Wasser anziehen und sich damit ausdehnen (aus *Henle's* allgemeiner Anatomie 57).

Einen solchen Schleim, erhalten aus der Ochsengallenblase, hat *Kemp* analysirt (Annal. der Pharmaz. 43; 115). Nachdem der ductus choledochus comm. zugebunden und die Gallenblase entfernt war, wurde die damit verbundene Leber sorgfältig getrennt und jede Spur von Blut durch Filtrirpapier entfernt. Hierauf wurde mit einer Lancette eine Oeffnung in die Blasse gemacht und die Galle herausgelassen. Der letzte gelatinöse Theil wurde besonders gesammelt und in eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser gebracht. Nachdem die Blase entleert, wurde sie der Länge nach aufgeschnitten, der noch vorhandene Schleim sorgfältig abgespült und gleichfalls in die Mischung von Wasser und Weingeist gebracht und stark geschüttelt. Hierauf wurde filtrirt, und der Rückstand auf dem Filter mit Aether und dann mit schwachem Weingeist so lange ausgewaschen, bis salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag mehr gab. Der Rückstand wurde bei 100° getrocknet. Den so erhaltenen Schleim fand *Kemp* zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	52,54	52,46	52,25
Wasserstoff	7,95	7,64	7,83
Sauerstoff + S	25,18	25,14	25,08
Stickstoff	14,33	14,46	14,84
	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Schleims nähert sich dem Bi-oxy-proteïn und mehr noch der Entzündungshaut (S. 550).

Im getrockneten Zustande hat der so erhaltene Schleim eine dunkelolivengrüne Farbe, er quillt in heissem Wasser und löst sich bei 210° in demselben auf *).

*) *Berzelius* hat den flüssigen Nasenschleim 1, und *Nasse* den normalen Schleim der Luftwege 2 analysirt (Erdm. und March. Journal 29; 59). Ihre Resultate sind:

Speichelstoff.

Ptyalin.

§. 557. *Vorkommen.* Im Speichel ist ein eigenthümlicher Stoff, dessen Natur jedoch noch wenig erforscht ist, und Speichelstoff genannt wird. Mit dieser Substanz beschäftigten sich mehrere Chemiker, besonders *Berzelius* (Lehrbuch 9; 217), *L. Gmelin* und *Tiedemann* (Gmelins Handbuch 2; 1033 und Verdauung 1; 12), ferner *Simon* (physiolog. Chemie), so wie *C. Mitscherlich*. Der Speichelstoff soll auch in den thierischen Substanzen vorkommen, welche in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind und beim Erhitzen nicht gerinnen; so soll im Serum und in dem nicht gerinnbaren Theile des Eiweisses Speichelstoff enthalten sein. Die Angaben von *Berzelius* und *Gmelin* über die chemischen Verhältnisse des Speichelstoffs stimmen nicht ganz mit einander überein.

§. 558. *Darstellung.* Nach *Berzelius* wird der Speichelstoff auf folgende Weise gewonnen: Der Menschenspeichel wird in einem hohen und schmalen Glase gesammelt. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten; die obere besteht aus einer klaren,

---

	1.	2.
Schleim	5,33	23,754
Wasserextract	0,35	8,006
Alkoholextract	0,30	1,810
Chlorkalium	0,56	—
Chlornatrium		5,825
Kohlensaures Natron	0,09	0,198
Schwefelsaures „		0,400
Phosphorsaures „		0,080
Phosphorsaurer Kalk		0,974
Kohlensaurer „		0,291
Schwefelsaurer „		0,255
Fett		2,887
Wasser	93,37	955,520
	100,0	1000,000.

Da nun der Schleim ohne Zweifel eine Proteïnverbindung ist, und die genannten Stoffe sämmtlich im Blute vorkommen, so ist der sogenannte Schleim wahrscheinlich nichts anders, als Blutwasser, welches aus den Blutgefässen durchschwitzt, gemengt mit den Eiterkörperchen. Ob die Schleimdrüsen einen besondern Stoff anziehen, wie z. B. die Nieren den Harnstoff, muss durch fernere Untersuchungen erst ermittelt werden. Bei einigen Drüsen, wie bei den einfachen des Magens, scheint diess der Fall zu sein (man sehe Pepsin).

farblosen, etwas schleimigen Flüssigkeit; die untere enthält dieselbe Flüssigkeit, gemengt mit Schleim. Wird der Speichel mit Wasser geschüttelt, so sinkt der Schleim vollständig zu Boden. Die wässerige Flüssigkeit wird verdunstet, und der farblose, durchsichtige, Gummi-ähnliche Rückstand, welcher aus Speichelstoff, Schleim, Chlornatrium und etwas freiem Alkali besteht, mit Weingeist ausgezogen. Das in Weingeist Unlösliche wird mit etwas Essigsäure gesättigt, eingetrocknet, und wieder mit Weingeist behandelt, welcher das essigsaure Natron löst. Der Rückstand, ein Gemenge von Speichelstoff und Schleim, wird mit kaltem Wasser behandelt, in welchem sich der Speichelstoff löst, und den Schleim zurücklässt. Nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung bleibt der reine Speichelstoff zurück.

§. 559. *Eigenschaften.* Der Speichelstoff ist ungefärbt und durchsichtig. Wird er mit Wasser übergossen, so wird er zuerst weiss, undurchsichtig und schleimig, und löst sich dann zu einer klaren Flüssigkeit auf. *Galläpfeltinctur*, *Sublimat*, *Bleiessig* und *stärkere Säuren* bewirken in der Lösung des Speichelstoffs keinen Niederschlag.

Nach *L. Gmelin* ist der Speichelstoff bräunlich-gelb, und geht, wenn er einigemal eingetrocknet wird, in den unlöslichen Zustand über. Beim Erhitzen bläht er sich auf, verbrennt mit schwacher Flamme, verbreitet dabei den Geruch nach verbranntem Brod, und hinterlässt eine geschmolzene Asche. Die wässerige Lösung des Speichelstoffs fällt nach *Gmelin* Kalkwasser, Chlorzinn, Bleisalze und salpetersaures Quecksilberoxydul. Mit diesen Angaben stimmen auch die von *Pappenheim* überein. Die Verschiedenheit zwischen den Angaben von *Berzelius* und denen von *Gmelin* rührt nach *Mitscherlich* von dem freien Alkali her, welches der von *Gmelin* dargestellte Speichelstoff enthält. Dasselbe bewirke, dass sich der Speichelstoff beim Abdampfen bräunt; von demselben rühre auch die Eigenschaft des Speichelstoffs her, die Metallsalze zu fällen.

Speichel.

Der flüssige menschliche Speichel wurde von *Berzelius*, *L. Gmelin* und *Tiedemann* analysirt. Nach *Berzelius* enthalten 1000 Theile Speichel:

Speichelstoff	2,9
Schleim	1,4
Fleischextract	0,9
Chlornatrium	1,7
Natron	0,2
Wasser	992,9
	1000,0.

Nach *L. Gmelin* besitzt der Speichel, welcher während des Tabackrauchens erhalten wurde, bei 12° ein spez. Gewicht von 1,0043. Er reagirt deutlich alkalisch. Nach dem Verdunsten bleiben 1,14 bis 1,19 feste Bestandtheile zurück, die nach dem Verbrennen 0,25 Theile Asche geben, welche aus 0,203 Theilen in Wasser löslichen und aus 0,047 Theilen in Wasser unlöslichen Stoffen bestehen. 100 Theile Speichelrückstand enthalten nach *Gmelin:*

1) In Weingeist und nicht in Wasser lösliche Substanz (Phosphor-haltiges Fett) und sowohl in Wasser lösliche Stoffe: Fleischextract, Chlorkalium, milchsaures Kali und Schwefelcyankalium	31,25
2) Aus der kochenden weingeistigen Lösung beim Erkalten niedergefallene thierische Substanz mit viel phosphorsaurem und wenig schwefelsaurem Alkali und Chlorkalium . . .	1,25
3) Nur in Wasser lösliche Stoffe: Speichelstoff mit viel phosphorsaurem und etwas schwefelsaurem Alkali und Chlorkalium	20,00
4) Weder in Wasser noch Weingeist lösliche Stoffe: Schleim, etwas Albumin, kohlensaure und phosphorsaure Salze	40,00
Verlust	7,50
	100,00.

Der Speichel besitzt die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, woraus auf Schwefelcyankalium geschlossen wird. Wird der in Weingeist lösliche Theil des Speichelrückstandes nach Verdunstung des Weingeistes mit Phosphorsäure destillirt, so wird ein Destillat erhalten, welches ebenfalls die Eisensalze röthete (*L. Gmelin*).

Nach *C. G. Mitscherlich* variirt das spez. Gewicht des Menschenspeichels zwischen 1,0061 und 1,008; er enthält 1,47 bis 1,63 feste Bestandtheile. Er reagirt während des Essens alkalisch, in der Zwischenzeit fand er ihn sauer.

L. Gmelin und *Tiedemann* untersuchten ferner den Speichel von einem Hunde und von einem Schaf; sie fanden ihn im Wesentlichen zusammengesetzt, wie den Menschenspeichel; nur konnte im Hundespeichel das Schwefelcyankalium nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Enderlin* (Annal. der Pharmaz. 49; 333) kommt im Menschenspeichel ebenso wenig, wie im Blute, oder in der Milch, Milchsäure oder freies Alkali vor, und die alkalische Reaction desselben wird, wie im Blute, durch 3basisch phosphorsaures Natron bedingt (man vergleiche jedoch die Note beim Blut). *Enderlin* fand die Asche vom Menschenspeichel zusammengesetzt aus:

Phosphorsaurem Natron (3 Na O, + Ph O_5)	28,122
Chlornatrium und Chlorkalium	61,930
Schwefelsaurem Natron	2,315
Phosphorsaurer Kalkerde } ,, Bittererde } Phosphorsaurem Eisenoxyd }	5,509
	197,876.

Es finden sich demnach im Speichel wieder dieselben Salze, wie im Blute vor. *Berzelius* untersuchte auch den sogenannten Weinstein der Zähne. Derselbe bildet sich durch Verdunsten des Speichels im Munde. In 100 Theilen Weinstein fand derselbe;

Speichelstoff	1,0
Speichelschleim	12,5
Phosphorsaure Erdsalze	79,0
Von Salzsäure aufgelösten thierischen Stoff	7,5
	100,0.

§. 560. *Die pancrëatische Flüssigkeit oder der Bauchspeichel.* Aus dem Pancrëas oder der Bauchspeicheldrüse entleert sich eine Flüssigkeit, welche sich nach der Meinung mehrerer Physiologen an den Speichel anschliesst; in ihren chemischen Verhältnissen weicht sie jedoch sehr von demselben ab, und kommt mit dem Blutserum überein. Diese Flüssigkeit reagirt, noch ehe sie aus der Drüse kommt, nach den Untersuchungen von *Gmelin* und *Tiedemann* sauer; auch das zuerst Ausfliessende besitzt eine saure Reaction, die aber bald alkalisch wird. Die Flüssigkeit gerinnt beim Erhitzen, ebenso durch Säure ganz wie Serum. Die pancrëatische Flüssigkeit des Hundes fanden *Gmelin* und *Tiedemann* zusammengesetzt aus:

In Weingeist löslichen Stoffen	3,68
,, Wasser ,, ,,	1,53
Albumin	3,55
Wasser	91,72
	100,00.

100 Theile Rückstand gaben 8,28 Theile Asche, welche aus kohlensaurem Natron, Kochsalz, phosphorsaurem Kali, phosphorsaurem Kalk und wenig kohlensaurem Kalk bestanden.

Pepsin.

Schwann: Müller's Archiv 1836, 90, und Pogg. Annal. 38; 358.
Eberle: Physiologie der Verdauung. Würzburg 1834.
Wassmann: De digestione nonnula. Diss. inaug. Berol. 1839.
Valentin: Repertorium 1837. 177.
Vogel, J.: Journal de pharmac. et de chimie 3.

§. 561. Das in jeder Beziehung noch problematische Pepsin ist

schon §. 199 erwähnt worden. Eine kleine Menge dieses Stoffs soll verdünnten Säuren, namentlich verdünnter Salzsäure, die Fähigkeit ertheilen, eine bei weitem grössere Menge von den Proteïnverbindungen des Pflanzen- und Thierreichs aufzulösen, als sie bei gleicher Concentration für sich zu lösen vermögen; und ebenso soll unter Mitwirkung des Pepsins die Lösung der Chondrin- und Leim-gebenden Gewebe erfolgen. Dasselbe soll in den Zellen enthalten sein, welche die Wände der einfachen Magendrüsen bekleiden, oder die soliden cylindrischen Drüsen des Magens zusammensetzen.

Eberle überzeugte sich, dass ein künstlich zusammengesetzter Magensaft (s. unten Magensaft) nicht das Vermögen habe, die Nahrungsmittel vollkommen aufzulösen, wenn nicht zugleich etwas Magenschleim, oder ein Stückchen der Schleimhaut des Magens hinzugefügt wurde, dass aber dann eine vollständige Chymusbildung erfolge. *Schwann* bestätigt die Resultate von *Eberle*, er suchte die Substanz, welche er Pepsin nannte, zu isoliren, und nahm an, dass sie auf ähnliche Weise bei der Verdauung wirke, wie die Diastase bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin und in Zucker (§. 198 u. 199). Die Proteïnverbindungen, namentlich das Albumin soll dabei im Speichelstoff und Osmazom übergehen; eine falsche Ansicht, welche bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft keine Widerlegung bedarf. Ausser *Eberle* und *Schwann* untersuchte *Wassmann* das Pepsin. Er fand ebenfalls, dass die Drüsenhaut die Quelle des Verdauungsprinzipes sei, und dass die eigenthümliche Kraft der Drüse in der grumösen Materie derselben liege. Wird nach *Wassmann* die Drüsenhaut des Schweinsmagen mit Wasser digerirt, so wird eine Verdauungsflüssigkeit gewonnen. Aus seinen Untersuchungen hat sich aber ergeben, dass das Verdauungsprinzip nur dann seine Wirksamkeit zeigt, wenn freie Säure zugegen ist, und ist die Flüssigkeit mit den genannten Stickstoff-haltigen Verbindungen gesättigt, so erfolgt nur dann von neuem Lösung, wenn wieder Säure zugesetzt wird; eine Pepsinlösung allein vermag nichts aufzulösen. Durch die Untersuchungen von *Wassmann* hatte das Pepsin schon viel von seiner wunderbaren Kraft verloren. Dieselbe verschwindet noch mehr, wenn berücksichtigt wird, dass Wasser, welches $^1/_2$tausendtheil Salzsäure enthält, geronnenes Albumin etc. in grosser Menge zu lösen vermag, nur soll die Lösung etwas langsamer erfolgen, als bei Anwesenheit von Pepsin. Immerhin sind die Versuche über die künstliche Verdauung von *Eberle* und *Schwann* so oft wiederholt worden und mit stets gleichem Erfolge, dass ihre Richtigkeit als bewiesen angenommen werden kann.

§. 562. *Darstellung des Pepsins.* Nach *Wassmann* wird das Pepsin auf folgende Weise erhalten: Die Drüsenhaut des Schweinsmagen wird so lange mit Wasser extrahirt, bis sich ein fauliger Geruch einstellt, und die erhaltene wässerige Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke

verdunstet. Der Rückstand wird mit absolutem Weingeist übergossen, wodurch das Pepsin als weisser flockiger Niederschlag reichlich gefällt wird. Dasselbe wird an der Luft getrocknet.

§. 563. *Eigenschaften.* Das Pepsin erscheint als eine gelbe, Gummiartige Masse, welche an der Luft feucht wird. Es ist leicht in Wasser löslich. Enthält das Wasser $1/_{60,000}$ Pepsin gelöst, so wird, durch ein wenig freie Säure, geronnenes Albumin in 6—8 Stunden bei 20—30° vollständig gelöst. In Weingeist ist es unlöslich, und wird von demselben aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt. *Vogel* fand das Pepsin zusammengesetzt aus:

N 21,088 C 57,018 H 5,656 O 15,535.

§. 564. *Zersetzungen und Verbindungen.* Wird die wässerige Lösung des Pepsins bis zum Kochen erhitzt, so geht es in den geronnenen Zustand über, und verliert dadurch seine Verdauungskraft. Wird zu der wässerigen Lösung des Pepsins eine geringe Menge Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure gesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der sich in einer gewissen Menge der zugesetzten Säure wieder löst; wird dann abermals Säure hinzugefügt, so entsteht mit Ausnahme der Essigsäure wieder ein Präcipität. Mit *Cyaneisenkalium* gibt die saure Lösung keinen Niederschlag. Die salzsaure Lösung nimmt nach einiger Zeit eine blaue Farbe an. Die *meisten Metallsalze* schlagen das Pepsin aus der Lösung nieder.

Nach den angegebenen Verhältnissen scheint das Pepsin nichts anderes, als etwas zersetztes Albumin zu sein. Die Analyse spricht zwar nicht dafür, ebenso wenig die Reaction mit Cyaneisenkalium.

Magensaft.

§. 565. Der Magensaft war der Gegenstand vielfacher Untersuchungen. Die eigentliche Natur und Zusammensetzung desselben sind jedoch erst durch die Untersuchungen von *Gmelin* und *Tiedemann* erkannt worden (Verdauung 1, 91 u. f.). Sie fanden, dass so lange der Magen leer ist, in demselben nur wenig einer klaren, gelblichen Flüssigkeit vorhanden ist, die nicht sauer reagirt, einen salzigen Geschmack besitzt, und höchstens 2 % feste Bestandtheile enthält. Sobald aber Nahrungsstoffe sich im Magen befinden, ergiesst sich der Magensaft in grosser Menge, und zeigt dann eine stark saure Reaction. Die Säure ist grösstentheils Salzsäure, was gleichzeitig von *Prout*, *L. Gmelin* und *Tiedemann* gefunden wurde. *Prout* fand in dem Magensaft des Menschen:

Freie Salzsäure	0,06	0,05	0,09
An Ammoniak gebundene Salzsäure	0,00	0,00	0,06
An Kali und Natron gebundene Salzsäure	0,13	0,13	0,12

Derselbe enthält ausserdem nach *Gmelin* und *Tiedemann* Essigsäure. In dem Magensafte eines Pferdes fanden dieselben auch Buttersäure.

In der neuesten Zeit wurden die Säuren des Magens von *Enderlin* (Annal. der Pharmaz. 46; 123) analysirt. Er benutzte den Magen eines Hingerichteten. Derselbe reagirte sauer und gab ein saures Destillat, welches Salzsäure und ein wenig Buttersäure enthielt. Essigsäure war nicht zugegen. Die übrigen im Magensaft vorkommenden Bestandtheile sind noch nicht genau bekannt. *Gmelin* und *Tiedemann* fanden Speichelstoff, bisweilen Spuren von Albumin, Fleischextract, Chlorkalium, Chlornatrium und etwas schwefelsaures Kali, aber nie phosphorsaure Alkalien; die unlöslichen Salze bestehen aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde und Spuren von Eisenoxyd und Manganoxydul (man sehe auch *Melsens:* Journ. de pharm. 1845. Jan. 54).

Der Darmsaft. An den Magensaft schliesst sich der Darmsaft an, der ohne Zweifel von gleicher Zusammensetzung ist, und bei der Verdauung die gleiche Rolle spielt. Im leeren Darm ist er neutral, sonst sauer, im Dickdarme, mit Ausnahme des Blinddarms, soll er nicht sauer, sondern schwach alkalisch sein.

Gallensäure.

Choleinsäure (Demarçay). Bilifellinsäure (Berzelius).

Wasserfrei: $N\ C_{44}\ H_{35}\ O_{12}$.
Atomgewicht: H = 1 . 409. O = 100 . 5151,9.
Hydrat: $N\ C_{44}\ H_{35}\ O_{12} + aq$.
100 Theile: N 3,36 C 63,40 H 8,30 O 24,71 *).

Thenard: Traité de chimie 4; 382.
L. Gmelin: Handbuch, 3te Aufl. 2; 1026.
Demarçay: Annal. der Pharmaz. 27; 270.
Berzelius: Lehrbuch 9; 248. Annal. der Pharmaz. 43; 1.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 47; 1.
Kemp: Erdm. und March. Journal 28; 155.
Theyer und *Schlosser:* ibid. 48; 77, und 50; 235.
Plattner: ibid. 51; 105.

§. 566. *Vorkommen.* Die Gallensäure ist in Verbindung mit Natron der wesentliche Bestandtheil der Galle. Dem gallensauren

*) Die Gallensäure wurde von *Demarçay*, *Dumas* und *Pelouze*, von *Kemp*, *Theyer* und *Schlosser* analysirt. Die letztern fanden die Wasser-freie Säure, berechnet aus den Verbindungen, zusammengesetzt aus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	64,730	64,610	64,792	64,840	64,584	64,769
Wasserstoff	9,384	9,264	9,406	9,501	9,083	9,453
Sauerstoff	21,880	22,558	22,164		22,619	
Stickstoff	4,006	3,568	3,638		3,714	
	100,000	100,000	100,000.		100,000.	

Natron verdankt dieselbe ihre charakterische Eigenschaften, und besonders den eigenthümlichen bitter-süssen Geschmack.

§. 567. *Darstellung.* 1) Nach *Theyer* und *Schlosser* wird die Gallensäure auf folgende Weise gewonnen: Frische Ochsengalle wird durch Leinwand geseiht und auf dem Wasserbade zur Extractdicke verdunstet. Das erhaltene Extract wird in kaltem Weingeist gelöst, und die Lösung noch so lange mit Weingeist vermischt, bis keine Trübung mehr erfolgt, wodurch der Gallenschleim vollkommen abgeschieden wird. Die filtrirte, klare, bei auffallendem Licht grün gefärbte Flüssigkeit wird längere Zeit (12—16 Stunden) mit thierischer Kohle in der Kälte zusammengebracht, welche den Farbstoff vollständig aufnimmt. Nach dem Filtriren wird eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit erhalten, in welcher gallensaures Natron, Fette, Kochsalz, Cholstearin und einige andere Salze enthalten sind. Der Weingeist wird abdestillirt, und der rückständigen Syrup-artigen Flüssigkeit durch öfteres Schütteln mit dem gleichen Volumen Aether, der öfters mit frischem ersetzt wird, das Fett und Cholstearin vollständig entzogen. Die so gereinigte Galle wird in Wasser gelöst, und die Lösung nach und nach in eine verdünnte Lösung von Bleiessig eingetragen. Der letztere muss im Ueberschuss zugegen sein, damit die Flüssigkeit keine saure Reaction annimmt, wodurch die vollständige Fällung des gallensauren Bleioxyds verhindert würde. Das Ganze wird nun etwas erwärmt, und die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umgerührt. Auf dem Boden sammelt sich eine weisse, zähe, Pflaster-ähnliche Masse, welche aus gallensaurem Bleioxyd und aus Chlorblei besteht. Dieselbe wird mit warmem Weingeist zusammengebracht, in welchem sich das gallensaure Bleioxyd löst, während das Chlorblei zurückbleibt. In die filtrirte Lösung wird so lange Schwefelwasserstoff

---

1 bezieht sich auf das gallensaure Natron in der Galle, 2 auf das direct dargestellte gallensaure Natron und 3 und 4 auf die Bleisalze. Das unter Mitwirkung von Ammoniak erhaltene Bleisalz s. unten.

Die freie Gallensäure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Dumas und *Pelouze.*	*Demarçay.*			*Theyer* und *Schlosser.*		
C	36,5	63,81	63,70	63,56	63,70	63,76	63,98
H	9,3	9,00	8,81	8,80	8,84	8,50	8,58
O	23,9				23,49	24,29	
N	3,3	3,34	3,25		3,97	3,45	
	100,0.				100,00	100,00.	

Demaçay berechnete aus seinen Analysen die Formel: $N\,C_{41}\,H_{33}\,O_{12}$.

geleitet, bis sämmtliches Blei als Schwefelblei ausgefällt ist. Das Ganze wird hierauf gelinde erwärmt, damit das Schwefelblei sich sammelt, filtrirt, und die weingeistige Lösung der Gallensäure bei gelinder Wärme, am besten im Luft-leeren Raume über Schwefelsäure bis zur Trockne verdunstet.

2) *Berzelius* löst das Weingeistextract der frischen Galle in Weingeist auf, und fügt zu der Lösung so lange Bleiessig, als noch ein Niederschlag erfolgt. Zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird noch mehr Bleiessig gesetzt, der Weingeist sodann bis auf einen gewissen Grad abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene Pflaster-ähnliche Niederschlag von basisch gallensaurem Bleioxyd wird abermals in Weingeist gelöst, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt, dann der Weingeist bis zur Trockniss abdestillirt, und der Rückstand durch Behandlung mit Aether von den fetten Säuren und dem Eulysin befreit. Derselbe wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit fein geschlemmtem Bleioxyd digerirt. Das erhaltene gallensaure Bleioxyd wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und zur Trockniss verdunstet.

3) Die Gallensäure kann nach *Liebig* auch erhalten werden, wenn die auf die angegebene Weise (1) gereinigte Galle in 8 Theilen Weingeist gelöst, die Lösung mit 1 Theil verwitterter *Kleesäure* bis zum Sieden erhitzt, und das Ganze 10—12 Stunden in der Kälte stehen gelassen wird. Aus der vom kleesauren Natron abfiltrirten Flüssigkeit wird die noch vorhandene Kleesäure durch Digeriren mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt; die Gallensäure hat jedoch eine schwache Zersetzung erlitten, und löst sich nicht mehr vollständig in Wasser auf. Auch durch Einleiten von *salzsaurem Gas* in die weingeistige Lösung der gereinigten Galle kann das Natron der Gallensäure entzogen werden. Durch Vermischen mit Aether wird das Kochsalz vollständig entfernt. Die vom Kochsalz getrennte Lösung wird durch Verdunsten zum Theil von der Salzsäure befreit; sie wird sodann mit Wasser vermischt, wodurch die Gallensäure, welche in der sauren wässerigen Flüssigkeit nicht löslich ist, in Gestalt eines Harzes gefällt wird. Sie wird in Weingeist gelöst, die Salzsäure durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt, und das vorhande Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Abdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird die Gallensäure, aber ebenfalls in einem zum Theil zersetzten Zustande, erhalten. (Man vergleiche Zersetzung der Gallensäure unter Mitwirkung von Säuren §. 570.)

§. 568. 4) *Demarçay* löst 10 Theile gereinigte Galle in 100 Theilen Wasser auf und vermischt die Lösung mit 2 Theilen Schwefelsäure, welche mit 10 Theilen Wasser verdünnt wurde. Das Ganze wird in gelinder Wärme so weit abgedampft, bis sich die Flüssigkeit trübt, und

dann 8—10 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Die Gallensäure (*Demarçay's* Choleinsäure) scheidet sich in Gestalt eines grünen Magmas aus. Die Flüssigkeit wird von der Säure abgegossen und wieder abgedampft, wodurch noch mehr Säure gewonnen wird. Die so erhaltene Gallensäure wird in Weingeist gelöst und zur Lösung einige Tropfen Barytwasser gesetzt, zur Entfernung der Schwefelsäure. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt. Auch die so erhaltene Gallensäure hinterlässt eine alkalische Asche (man vergleiche *Kemp* l. c.).

§. 569. *Eigenschaften der Gallensäure.* Die nach der Vorschrift von *Theyer* und *Schlosser* dargestellte Gallensäure stellt im trockenen und zerriebenen Zustande ein ganz weisses Pulver dar, welches im Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit gepulvertem Sandarach hat. Nach *Berzelius* erscheint sie in Gestalt einer durchscheinenden, gesprungenen, Gummi-ähnlichen Masse von blassgelber Farbe. Sie ist äusserst hycroscopisch und löst sich in Wasser und Weingeist vollständig auf. Die Lösung besitzt einen bittern, zusammenziehenden Geschmack und eine stark saure Reaction. In Aether ist sie unlöslich. Die wässerige Lösung wird durch Essigsäure oder Kleesäure nicht verändert, Salzsäure aber bewirkt einen starken, harzigen Niederschlag von Gallensäure, welche sich in reinem Wasser wieder löst; wie die Salzsäure verhalten sich auch die übrigen Mineralsäuren. Wird die gefällte Säure in dem sauren Wasser geknetet, so nimmt sie nach *Berzelius* ein gestreiftes, Seiden-glänzendes Ansehen an.

§. 570. *Zersetzungen.* 1) Beim Erhitzen färbt sich die Gallensäure braun, sie bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, Harz-ähnlicher Flamme. Als Rückstand bleibt eine aufgequollene Kohle, welche ohne Rückstand verbrennt.

2) Die Gallensäure verändert sich sehr leicht. Wird sie in Pulverform längere Zeit der Luft ausgesetzt, so löst sie sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Körper — *Taurin* aus. Eine sehr verdünnte wässerige Lösung bleibt einige Tage unverändert. Wird die wässerige Lösung verdunstet, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch nach Leim, und der Rückstand löst sich nur theilweise in Wasser auf. Diese Zersetzung wird beschleunigt unter Mitwirkung von Säuren; die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung, wie *Berzelius* gezeigt hat, die organischen; die erstern fällen die Produkte der Zersetzung grösstentheils aus, die Pflanzensäuren behalten sie aufgelöst oder verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssig-

keit. Die Zersetzung, welche die Gallensäure erleidet, besteht in der Bildung von Ammoniak, Taurin, Dyslysin und Harzähnlicher Säuren. Ist dieselbe nur unvollständig von statten gegangen, so bleibt mit den letztern ein Theil der Gallensäure verbunden. Nach *Demarçay* zersetzt sich die Gallensäure in Choloïdinsäure und nach *Berzelius* werden Fellinsäure und Cholinsäure gebildet.

Wird die *Berzelius*'sche Bilifellinsäure (Gallensäure, *Liebig*) mit Aether übergossen, so verändert sie sich auf der Oberfläche, und es bildet sich nach einiger Zeit ein dickes Liquidum, welches sich zu Boden setzt, während im Aether Fellin- und Cholinsäure gelöst bleiben. Das abgeschiedene Liquidum ist nach *Liebig* gallensaures Natron mit einem grossen Ueberschuss von Gallensäure. Durch Digestion mit Bleioxyd soll sich gallensaures Natron (Bilin) bilden, welches gelöst bleibe, und gallensaures Bleioxyd, welches sich Pflaster-artig ausscheide. Wird dasselbe mit kohlensaurem Natron digerirt, so bilde sich gallensaures Natron, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure und Weingeist wieder in saures gallensaures Natron oder in Bilifellinsäure übergehe. Durch abermalige Behandlung mit Aether und Wiederholung der genannten Operationen entsteht wieder Bilin, Cholinsäure und Fellinsäure. Nach *Berzelius* ist daher die Gallensäure eine Verbindung von Bilin mit Fellinsäure und Cholinsäure (siehe Bilin).

Diese Zersetzungen lassen sich nach *Theyer* und *Schlosser* auf folgende Weise erklären:

2 At.	Gallensäure	$N_3\ C_{132}\ H_{108}\ O_{39}$	=	2 At.	Choloïdinsäure	$C_{120}\ H_{100}\ O_{22}$
13 ,,	Wasser	$H_{13}\ O_{13}$		3 ,,	Taurin	$N_3\ C_{12}\ H_{21}\ O_{30}$
		$N_3\ C_{122}\ H_{121}\ O_{52}$.				$N_3\ C_{132}\ H_{121}\ O_{52}$.

Bei der Bildung des Dyslysins scheiden sich aus der Choloïdinsäure 4 At. Wasser aus:

	1 At.	Choloïdinsäure	$C_{60}\ H_{50}\ O_{11}$
—	4 ,,	Wasser	$H_4\ O_4$
=	1 ,,	Dyslysin	$C_{60}\ H_{46}\ O_7$.

Wird in die Auflösung der Gallensäure Chlorgas geleitet, so bildet sich nach *Berzelius* etwas Salzsäure, und durch Einwirkung derselben auf die noch unzersetzte Gallensäure werden die bereits genannten Produkte gebildet.

3) Wird eine Auflösung der gereinigten Galle in einer Retorte mit concentrirter *Salpetersäure* erwärmt, so erfolgt unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen und heftigem Aufschäumen eine vollständige Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich (jedoch nicht immer, je nachdem die Zersetzung mehr oder weniger vorangeschritten) ein weisses, körniges, krystallinisches

Pulver ab, welches saure Eigenschaften besitzt, und nach gehöriger Reinigung aus:

C 59,37 H 7,81 O 32,82
C 59,31 H 7,72 O 32,92

besteht. Die *Silberverbindung* dieser Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus: C 29,84 H 3,55 O 13,96 Ag O 52,65 (*Theyer* und *Schlosser*).

4) Wird eine concentrirte Lösung von reiner Galle mit einer nicht zu concentrirten *Kalilösung* gekocht, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so bildet sich, unter Entwicklung von Ammoniak, eine neue Säure, welche Stickstoff-frei ist und von *Demarçay*, *Theyer* und *Schlosser* *Cholsäure* genannt wurde.

1 At.		Gallensäurehydrat	$N\,C_{44}\,H_{36}\,O_{13}$
— 1	„	Doppelt kohlensaures Ammoniak	$N\,C_{2}\,H_{3}\,O_{4}$
= 1	„	Cholsäure	$C_{42}\,H_{33}\,O_{9}$.

Diese Säure, welche ich *Cholonsäure* nennen werde, darf jedoch nicht mit der Cholsäure verwechselt werden, welche *L. Gmelin* aus der Galle erhalten hat, und welche Stickstoff enthält. Diese Säure ist bisweilen dem gallensauren Natron beigemengt, und sie bleibt grösstentheils mit dem Schwefelblei zurück, welches bei der Zersetzung des Bleiniederschlags (welcher durch Fällung der gereinigten Galle mit Bleizucker erhalten wird) mittelst Schwefelwasserstoff, nachdem dasselbe in Wasser und Essig vertheilt ist, gewonnen wird, und durch Kochen mit Weingeist entzogen werden kann. Ob diese Säure von *Gmelin* ein Zersetzungsprodukt der Gallensäure ist, oder ob sie schon in der Galle enthalten, ist nicht entschieden, das erstere aber wahrscheinlich, weil cholsaures Ammoniak mit Bleizucker keinen Niederschlag hervorbringt, und sie ausserdem bei der Fäulniss der Galle nach *Berzelius* gebildet wird.

Wird sehr concentrirte Kalilauge angewandt, und das Kochen mehrere Tage lang fortgesetzt, so wird nach der Sättigung mit Essigsäure ein durchsichtiger, klebriger Körper gewonnen, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt. Ein ähnlicher Niederschlag wird auch erhalten, wenn getrocknete Galle mit Kalihydrat geschmolzen wird; es entwickelt sich zugleich Ammoniak und Wasserstoffgas.

Nach *Berzelius* soll nach mehreren Stunden langem Kochen der gereinigten Galle mit kohlensaurem Kali und nach der Sättigung mit Essigsäure eine aus feinen Krystallen bestehende Masse

erhalten werden. *Theyer* und *Schlosser* konnten jedoch keine andere Zersetzung beobachten, als die, welche die Galle auch durch Kochen mit reinem Wasser erleidet.

§. 571. *Verbindungen der Gallensäure.* Die Gallensäure treibt in der Kälte unter lebhaftem Aufbrausen die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden, und bildet mit denselben nach *Demarçay* saure Salze. Ist die Gallensäure aus der Galle abgeschieden und künstlich an eine Basis gebunden, so wird sie von der Essigsäure niedergeschlagen; wird aber zu der gereinigten Galle Essigsäure gesetzt, so erfolgt keine Fällung. *Kemp* glaubte daher, dass die Gallensäure für sich wesentlich verschieden sei von der Gallensäure in der Galle. *Theyer* und *Schlosser* erklären diese Abweichung von einer schon theilweise eingetretenen Zersetzung, welche die Gallensäure von dem Augenblick an erleide, wo sie aus der Galle abgeschieden mit Wasser in Berührung komme, indem sie in Choloïdinsäure und Taurin zerfalle. Der Niederschlag, welcher entsteht, sei daher Choloïdinsäure. Mineralsäuren scheiden die Gallensäure aus ihren Salzen in Flocken aus, welche sich bald zu einer klebrigen, an den Wänden des Gefässes sich anhängenden Masse vereinigen, und sich zuletzt auf dem Boden zu einer braunen, halbflüssigen Masse ansammeln (man vergl. Bilin).

Gallensaures Natron. Die auf die §. 567 1. angegebene Weise gereinigte Galle ist nach *Theyer* und *Schlosser* gallensaures Natron, gemengt mit Kochsalz. Nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung stellt es ein äusserst hycroscopisches Pulver dar, welches sich sowohl in Wasser als Weingeist leicht löst, und nur schwach alkalisch reagirt. Vollkommen trocken stäubt dieselbe, verursacht Kratzen im Schlunde, reizt zum Niessen, und besitzt einen bittern, nachher süsslichen Geschmack wie Galle. Essigsäure und Kleesäure bewirken keine Ausscheidung von Gallensäure. Wird aber zu der weingeistigen Lösung Kleesäure gesetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit kleesaures Natron aus.

Wird das basisch gallensaure Bleioxyd mit kohlensaurem Natron digerirt, so scheidet sich kohlensaures Bleioxyd aus, und in der Auflösung befindet sich basisch gallensaures Natron und kohlensaures Natron. Wird die Lösung verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist behandet, so bleibt das kohlensaure Natron ungelöst, und nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung wird das gallensaure Natron gewonnen. Dasselbe besitzt die gleichen Eigenschaften, wie die gereinigte Galle; der einzige Unterschied besteht in dem Verhalten zur Essigsäure (s. oben).

Die Reaction ist ebenfalls schwach alkalisch. *Theyer* u. *Schlosser* haben sowohl die gereinigte Galle, als das letztere Salz analysirt. In der Analyse der erstern sind 3,56 % Kochsalz in Abzug gebracht. Ihre Resultate sind:

	Galle.		künstlich.		
44 At. Kohlenstoff	60,21	60,14	60,12	59,60	59,16
35 „ Wasserstoff	7,88	8,38	8,68	8,60	
12 „ Sauerstoff	21,67	21,43	20,99	21,81	
1 „ Stickstoff	3,19	3,75	3,32	3,30	
1 „ Natron	7,05	6,30	6,95	6,68	6,41
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Demarçay sättigt eine weingeistige Lösung von Gallensäure mit einer weingeistigen Natronlösung, und schlägt den Ueberschuss von Natron durch Kohlensäure nieder. Das erhaltene Salz reagirt schwach alkalisch und verhält sich ganz wie Galle.

Wird nach *Demarçay* eine heisse weingeistige Lösung von Gallensäure mit doppelt kohlensaurem Natron digerirt, so entsteht saures gallensaures Natron.

Plattner hat wahrscheinlich saures gallensaures Natron in *Krystallen* erhalten, als er in die gereinigte Galle salzsaures Gas bis zur mässig sauren Reaction leitete, die überschüssige Säure durch Bleioxyd entfernte, das Blei durch Schwefelwasserstoff präcipitirte, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung verdunstete, den trockenen Rückstand in wenig absolutem Weingeist löste, die Lösung mit dem 15fachen Volumen Aether in einer verschlossenen Flasche vermischte, und einer starken Frostkälte aussetzte. Es bilden sich farblose, weisse, Stern-förmig verbundene Krystallnadeln. Sie besitzen einen süsslichen, hintenher bittern Geschmack, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, zerfliessen an der Luft, und reagiren dann sauer. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Bleizucker erzeugt keinen Niederschlag.

Gallensaures Bleioxyd. Nach *Demarçay* verbindet sich die Gallensäure in 3 Verhältnissen mit dem Bleioxyd; die neutrale Verbindung wird erhalten, wenn salpetersaures Bleioxyd, und die basische, wenn Bleiessig mit gallensaurem Natron vermischt wird.

Basisch gallensaures Bleioxyd (bilifellinsaures Bleioxyd). Zu der Lösung der gereinigten Galle wird Bleiessig mit der Vorsicht gebracht, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Der erhaltene weisse, zähe, Pflaster-artige Niederschlag wird vollständig durch Kneten mit Wasser ausgewaschen, sodann in Weingeist gelöst, filtrirt und die Lösung verdunstet. Vollkommen trocken stellt es eine leicht

pulverisirbare Masse dar von weisser Farbe, welche sich vollständig in Weingeist löst, und in Wasser unlöslich ist. In kochendem Wasser wird sie klebrig. Es besteht bei 100° getrocknet nach *Theyer* und *Schlosser* aus:

		gefunden.	
Kohlenstoff	40,78	40,81	41,04
Wasserstoff	5,92	5,98	5,81
Sauerstoff	13,95		
Stickstoff	2,29		
Bleioxyd	37,06	36,93	
	100,00.		

Wird die Auflösung der gereinigten Galle vor der Fällung mit Bleiessig mit Ammoniak vermischt, und der erhaltene Niederschlag in Weingeist gelöst, so bleibt nach dem Verdunsten gallensaures Bleioxyd zurück, welches bei 100° getrocknet aus:

Kohlenstoff	36,69	36,86	37,03
Wasserstoff	5,16	5,38	5,24
Sauerstoff	12,85		
Stickstoff	2,11		
Bleioxyd	43,19	43,09	
	100,00.		

besteht.

In einer wässerigen Auflösung von gereinigter Galle geben: *Anderthalb Chloreisen* einen braunrothen, schmierigen, *doppelt Chlorzinn* einen weissen, *einfach essigsaures Bleioxyd* einen weissen Niederschlag. *Sublimat* bewirkt keine Fällung. In der *weingeistigen* Lösung der Galle bewirken Metallsalze keine Niederschläge.

Bilin (Berzelius) oder Gallenzucker (L. Gmelin).

Picromel (Thenard).

§. 572. *Darstellung.* 1) Die frische Ochsengalle wird auf dem Wasserbade oder im leeren Raum neben Schwefelsäure verdunstet, und die vollständig trockene Masse mehrmalen mit Wasser-freiem Aether zur Entfernung der Fettsäuren ausgezogen. Der Rückstand wird mit kochendem Weingeist behandelt, wodurch Schleim, Kochsalz, und andere in Weingeist unlösliche Salze und thierische Theile ungelöst bleiben. Die weingeistige Lösung wird zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwasser vermischt, wodurch die Farbstoffe der Galle nebst den extractiven Materien derselben gefällt werden. Zu der vom Niederschlag abfiltrirten weingeistigen Lösung wird so lange mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure gesetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Natron, Ammoniak und Baryt entsteht. Die vom Niederschlag

abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd vermischt, und dann der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand wird vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt, aus dem Filtrat das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt, und die noch vorhandene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet. Der trockene Rückstand wird einigemal mit Wasser-freiem Aether zur Entfernung der frei gewordenen Fettsäuren ausgezogenen, und dann über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Diesen Rückstand nannte *Berzelius* früher *Gallenstoff*. Er hinterlässt nach dem Verbrennen eine stark alkalische Asche, woraus hervorgeht, dass der Galle durch die Behandlung mit Schwefelsäure nur ein Theil Natron entzogen wird. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit fein geschlemmtem Bleioxyd, welches in kleinen Quantitäten zugefügt wird, digerirt; es entsteht ein Pflaster-ähnlicher Niederschlag von gallensaurem Bleioxyd, während das Bilin gelöst bleibt. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt; nach dem Verdunsten desselben bleibt das *Bilin* von *Berzelius* zurück.

2) Frische Galle wird zur Entfernung des Schleims mit verdünnter Essigsäure oder auch mit dem doppelten Volumen Weingeist vermischt, und zu der filtrirten Lösung etwas neutrales essigsaures Bleioxyd gesetzt, wodurch ein unbedeutender Niederschlag gebildet wird, welcher fast nur aus dem Farbstoff der Galle verbunden mit Bleioxyd, und aus ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd besteht. Zu der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird so lange Bleiessig getröpfelt, als noch ein Niederschlag erfolgt, welcher aus gallensaurem Bleioxyd und etwas Chlorblei besteht, welchem noch die übrigen Säuren der Galle an Bleioxyd gebunden, beigemischt sind. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dieselbe wird verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst, und zu der weingeistigen Lösung so lange Schwefelsäure gesetzt, als sich schwefelsaures Natron ausscheidet. Sodann wird abermals filtrirt, und die vorhandene Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt. Das Bilin nebst Essigsäure bleiben gelöst. Nachdem das noch aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, wird die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, wobei die Essigsäure entweicht (die so erhaltene Verbindung ist der *Gallenzucker* von *Gmelin* oder das *Picromel* von *Thenard*).

§. 573. *Eigenschaften*. Nach *Berzelius* erscheint das reine Bilin als eine klare, schwach gelbliche oder farblose Masse, ohne Geruch und von bitterm Geschmack; in Wasser und Weingeist ist es leicht löslich, und wird die Lösung verdunstet, so riecht sie bei einer bestimmten Concentration nach gekochtem Leim, aber nicht im Geringsten nach Galle. In Aether ist es unlöslich. Die wässerige Lösung des Bilins wird nicht durch Säuren, selbst nicht durch Gerbstoff und ebenso wenig durch Chlor, Alkalien, Erd- und Metallsalzen gefällt. Wird eine concentrirte Lösung von Bilin mit einer starken *Kalilauge* vermischt, so scheidet sich in einigen Augenblicken *Bilin-Kali* aus, welches rasch mit

ein wenig Wasser ausgewaschen, kaustisch und bitter schmeckt, und sich leicht in Weingeist löst. An der Luft zieht das Bilin-Kali Kohlensäure an, unter Bildung von kohlensaurem Kali und Abscheidung von Bilin. Das Bilin treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen. Die wässerige Lösung von Bilin nimmt etwas *Bleioxyd* auf; die Lösung trübt sich an der Luft und verliert während des Verdunstens den ganzen Bleigehalt. Das Bilin hinterlässt nach dem Verbrennen nach *Theyer* und *Schlosser* eine stark alkalische Asche.

Der *Gallenstoff* ist Geruch-los und verhält sich im Allgemeinen wie Bilin. Er ist nach *Berzelius* eine Verbindung von Bilin mit Gallensäure (Bilifellinsäure). Er verbindet sich mit den Basen und treibt die Kohlensäure aus. Werden kohlensaure Basen (Alkalien, Erden, Metalloxyde) mit dem Gallenstoff zusammengebracht, so bilden sich lösliche Salze, welche alle bitter schmecken, beim Eintrocknen Extract-artig werden, sich in Weingeist lösen, und in Aether unlöslich sind. Das *Silbersalz* hat einen Geschmack nach Galle und Silber, und wird beim Verdunsten, auch im Luft-leeren Raume, purpurfarben, und zuletzt beinahe schwarz. Wasser gibt eine purpurfarbige Lösung mit Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz. Auch der Gallenstoff hinterlässt nach dem Verbrennen eine alkalische Asche.

§. 574. *Vergleichung des Bilins mit der Gallensäure.* *Kemp* hat die vom Schleim, von den Fetten und den in Weingeist unlöslichen Salzen befreite Galle, nach dem Austrocknen analysirt, und gefunden, dass die mit Natron verbundene organische Substanz aus:

N 3,71 C 64,85 H 9,40 O 22,00

besteht, und er nimmt an, dass der wesentliche Bestandtheil der Galle eine Verbindung sei von Natron mit einer organischen Säure, welche er ebenfalls *Gallensäure* nennt, sich aber von der abgehandelten Gallensäure dadurch unterscheide, weil sie aus der Lösung nicht durch Säuren gefällt werde (man vergl. §. 571).

Nach *Liebig* ist das Bilin nichts anderes als Gallensäure, verbunden mit einer gewissen Menge Natron, und *Theyer* und *Schlosser* fanden dasselbe zusammengesetzt aus:

N 3,14 C 57,93 H 8,40 O 21,99 NaO 9,24.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug der Asche zu:

N 3,47 C 63,83 H 9,26 O 23,44.

Dieselbe Zusammensetzung hat auch die Gallensäure.

Kemp hat den *Gallenstoff* mit kohlensaurem Natron gesättigt, und durch Abdampfen und Auflösen in Weingeist das überschüssige kohlensaure Natron abgeschieden. Die so erhaltene Verbindung fand *Kemp* zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	58,80	60,38
Wasserstoff	8,51	8,74
Stickstoff	3,40	3,74
Sauerstoff, Natron, Kochsalz	29,29	27,14
	100,00	100,00.

Auch diese Analysen stimmen mit der Zusammensetzung des gallensauren Natrons und der gereinigten Galle nach *Theyer* und *Schlosser* überein (§. 571).

Die analytischen Resultate berechtigen demnach zu der Annahme, dass Gallensäure, Bilifellinsäure, Gallenstoff, Gallenzucker und Bilin im Wesentlichen dieselben Substanzen sind, und dass die Verschiedenheit, welche sie zeigen, daher rühren, dass der Gallenstoff und das Bilin noch mit Natron verbunden sind. Demnach wäre der Gallenstoff saures gallensaures Natron, und nicht, wie *Berzelius* annimmt, eine Verbindung von Bilin mit Fellinsäure. Wird die Lösung des Gallenstoffs mit fein geschlemmtem Bleioxyd digerirt, so wird das saure gallensaure Natron zersetzt, es bildet sich gallensaures Bleioxyd, welches sich Pflaster-ähnlich ausscheidet, und neutrales, gallensaures Natron, welches gelöst bleibt, und welches nun das Bilin von *Berzelius* darstellt.

Nach *Liebig* ist das gallensaure Bleioxyd in Essigsäure und in essigsaurem Natron löslich. Wird nach *Liebig* eine Auflösung von gereinigter Galle mit Bleizuckerlösung vermischt, so wird Essigsäure frei, wodurch die vollständige Fällung des gallensauren Bleioxyds verhindert wird. Dagegen soll nach *Liebig*, *Theyer* und *Schlosser* eine fast vollständige Fällung der Gallensäure erfolgen, wenn die gereinigte Gallenlösung mit der Vorsicht zu Bleiessig gebracht wird, dass der letztere stets im Ueberschuss zugegen ist; eine kleine Quantität soll jedoch durch das essigsaure Natron, welches sich bildet, gelöst bleiben. Wird nun aus der Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, so bildet sich nach *Liebig* gallensaures Natron und Essigsäure, welche nach dem Abdampfen entweicht; was zurückbleibt ist das Bilin oder gallensaures Natron.

So einfach diese Erklärung ist, so scheint sie aus folgenden Gründen nicht ganz richtig zu sein.

1) Die Annahme, dass die Galle fast vollständig durch Bleiessig ausgefällt werden kann, wird durch die Erfahrung nicht bestätigt; denn es wird bei Anwendung von frischer Galle stets eine grosse Menge Bilin oder Gallenzucker gewonnen.

2) Die Gallensäure wird aus der Lösung durch Säuren gefällt, das Bilin hingegen gibt mit keiner Säure einen Niederschlag. Ebenso kann frische Galle mit Säuren vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag erfolgt. Die Fällung erfolgt erst nach längerer Zeit.

3) Gallensaure Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt; Bilin-Kali hingegen gibt mit Kohlensäure kohlensaures Kali.

4) Aether entzieht der Gallensäure Fellin- und Cholinsäure, was nicht der Fall ist, wenn der Aether mit Bilin zusammengebracht wird.

Nach *Berzelius* ist das Bilin, in Verbindung mit Natron, der Hauptbestandtheil der frischen Galle, und die Gallensäure ein theilweises Zersetzungsprodukt derselben. Ein Theil zerfällt nämlich in Ammoniak und Taurin einerseits und in Choloïdinsäure (Fellin- und Cholinsäure) anderseits, welche mit dem unzersetzten Bilin die Gallensäure darstellt, und in dieser Verbindung schon in der Galle vorkommt.

Choloïdinsäure, Fellinsäure und Cholinsäure.

§. 575. *Choloïdinsäure* $C_{60}\ H_{49}\ O_{10} + H\ O$. Die Choloïdinsäure bildet sich bei der Zersetzung der Gallensäure unter Mitwirkung von Säuren neben Taurin (§. 570).

Demarcay kocht getrocknete Galle, welche in 12—15 Theilen Wasser gelöst wird, 3—4 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Salzsäure. Die Choloïdinsäure, welche sich auf dem Boden abscheidet, wird zerrieben und vollständig mit Wasser ausgewaschen. Sie wird dann mit Aether ausgezogen, hierauf in Weingeist gelöst, und die filtrirte Lösung im Wasserbade verdunstet. Sie enthält noch etwas Chlornatrium.

Theyer und *Schlosser* vermischen die concentrirte wässerige Lösung der gereinigten Galle mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von Kleesäure. Die Mischung wird mehrere Tage an einen warmen Ort gestellt; es bildet sich ein brauner, harziger Absatz von Choloïdinsäure. Dieselbe wird mit Wasser ausgekocht. Die Choloïdinsäure besteht aus:

			Demarçay.			*Theyer und Schlosser.*			
60 At.	C	72,53	73,52	73,30	73,15	72,23	72,60	72,48	72,63
50 „	H	9,94	9,57	9,51	9,47	10,10	9,82	9,02	9,46
11 „	O	17,53	17,91	17,09	17,38	17,67	17,58	17,50	17,91
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der grössere Kohlenstoffgehalt in *Demarçay's* Analysen rührt, wie *Theyer* und *Schlosser* vermuthen, von etwas Dyslysin her.

§. 576. *Eigenschaften.* Nach *Demarçay* ist die Choloïdinsäure gelb, Geruch-los, von *sehr bitterm* Geschmack, leicht zerreiblich, und schmilzt über 100°. Nach *Theyer* und *Schlosser* stellt sie zerrieben ein lichtgelbes, *Geschmack-loses* Pulver dar, welches bei 90° zusammensintert und unter 100° schmilzt. Wird sie mit kochendem Wasser übergossen, so backt sie zu einem

braunen Magma zusammen. In Wasser und Aether ist sie unlöslich, sie löst sich aber leicht in Weingeist. Wird die Säure in reinem Kali gelöst, und aus der filtrirten Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen, so erscheint sie in weissen, voluminösen Flocken, welche in heissem Aether etwas löslich sind; die Zusammensetzung ist jedoch noch die gleiche, wie vor der Behandlung mit Kali. Auch durch Kochen mit einer concentrirter Kalilauge scheint sie keine wesentliche Veränderung zu erleiden (*Theyer* und *Schlosser*).

§. 577. *Verbindungen.* Nach den Angaben von *Demarçay* treibt die Choloïdinsäure die Kohlensäure aus ihren Verbindungen; eine Austreibung der Kohlensäure unter Aufbrausen konnten *Theyer* und *Schlosser* nicht beobachten. Sie bildet nach *Demarçay* in Weingeist schwierig lösliche, saure Salze, aus denen sie durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, welche in der Wärme zusammenschmelzen. Salze von constanter Zusammensetzung konnte er jedoch nicht erhalten. Alle neutralen Salze dieser Säure werden durch Wasser leicht in saure und basische zersetzt. Die Verbindungen mit *Zinkoxyd*, *Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Blei-*, *Kupfer-* und *Silberoxyd* erscheinen als flockige Niederschläge, welche beim Erwärmen körnig werden und bei 80⁰ schmelzen (*Demarçay*).

Choloïdinsaures Bleioxyd. Wird die Auflösung der Choloïdinsäure in Kali mit Bleiessig versetzt, so entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, welcher mit Wasser ausgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst wird. Nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt ein Salz zurück, welches aus:

Kohlenstoff	50,94	50,80
Wasserstoff	6,80	6,80
Sauerstoff	12,95	13,08
Bleioxyd	29,31	29,32
	100,00	100,00.

oder wahrscheinlich aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Säure besteht (*Theyer* und *Schlosser*).

Choloïdinsaures Silberoxyd. Eine Lösung der Choloïdinsäure in Ammoniak wird so lange erhitzt, bis sie nicht mehr alkalisch reagirt, und nach dem Erkalten mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Der weisse voluminöse Niederschlag stellt im feuchten Zustande eine gelatinöse Masse dar, welche bei 100⁰ getrocknet ein röthlichbraunes Pulver gibt und sich nur schwer in Weingeist löst. Es besteht aus:

			Theyer u. Schlosser.	
60 At.	Kohlenstoff	59,77	59,22	59,08
49 „	Wasserstoff	8,03	8,16	8,06
10 „	Sauerstoff	13,13	13,33	13,33
1 „	Silberoxyd	19,07	19,35	19,35
		100,00	100,00	100,00.

§. 578. *Fellinsäure.* Die Fellinsäure von *Berzelius*, welche nach seiner Meinung in Verbindung mit Bilin den bittern Bestandtheil der Galle ausmacht, kommt in den meisten Eigenschaften mit der Choloïdinsäure überein, sie unterscheidet sich aber von derselben durch ihre Löslichkeit in Aether. Sie wird erhalten, wenn die aus der Bleiverbindung abgeschiedene Gallensäure (Bilifellinsäure), welche durch die Behandlung mit Wasser etc. stets theilweise zersetzt ist, im vollkommen Wasser-freien Zustande mehrmalen mit Aether ausgekocht, und von der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade der Aether bis zur Trockniss abdestillirt wird *). Der Rückstand ist ein Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure. Dasselbe wird mit einem Ueberschuss von Barytwasser gekocht, und der Niederschlag mit Weingeist von 0,85 spez. Gewicht behandelt, in welchem sich der fellinsaure Baryt löst, während der cholinsauren Baryt ungelöst bleibt. Die Lösung des fellinsauren Baryts wird mit kohlensaurem Natron gefällt, der Weingeist verdunstet, die wässerige Lösung filtrirt, und durch Salzsäure die Fellinsäure gefällt.

§. 579. *Eigenschaften.* Die reine Fellinsäure erscheint als ein Schnee-weisses, Geruch-loses, anfänglich Geschmack-loses, nach einiger Zeit aber herbe und bitter schmeckendes Pulver. Sie schmilzt in kochendem Wasser und schwimmt auf demselben, hat sich aber das Wasser einige Grade unter 100 abgekühlt, so sinkt sie in demselben unter. Wird sie bis auf 80° erwärmt, so wird sie durchscheinend, bakt zusammen, kommt aber nicht zum Fluss. Ihr Schmelzpunkt liegt erst bei 110°. In kaltem Wasser ist sie ganz unlöslich; in kalter Essigsäure löst sie sich nur in geringer Menge, reichlich hingegen, wenn die

---

*) Wird der trockene Rückstand in Weingeist gelöst, und die Lösung so lange mit kohlensaurem Natron digerirt, bis sich der Weingeist verflüchtigt hat, so scheidet sich aus der Natronlösung ein halbflüssiger, in der Kälte harter, spröder, gelblicher, Harn-ähnlicher Körper ab. Wird derselbe mit Wasser ausgekocht, und dann in einer weingeistigen Kalilösung aufgelöst, so bleibt, wenn der Weingeist unter fortwährendem Kochen verdunstet wird, eine Kaliverbindung zurück, welche Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und durch Baryt geschieden werden kann. Ob diese Säuren in einem indifferenten Zustande vorhanden waren, oder ob sie erst bei der Behandlung mit Kali gebildet werden, ist nicht entschieden. Barytwasser und selbst Ammoniak wirken nicht zersetzend auf den harzigen Körper. Wegen der Eigenschaft dieses Stoffs, sich leicht in Weingeist zu lösen, hat ihn *Berzelius* *Fulysin* genannt.

Essigsäure bis zum Kochen erhitzt wird; nach dem Erkalten scheidet sich die Fellinsäure in körnigen Krystallen aus. Die davon abgelaufene Mutterlauge hat Fellinsäure gelöst, sie schmeckt sauer und nicht bitter und gibt mit Wasser einen zusammenhängenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Sie ist frei von *Stickstoff*.

Wird die Fellinsäure mit Salzsäure von 1,13 spez. Gewicht übergossen, so wird sie nach einiger Zeit durchsichtig und backt zusammen; wird sie einige Stunden mit der Salzsäure bei 90° digerirt, oder auch damit gekocht, so verwandelt sie sich in *Dyslysin*.

§. 580. *Fellinsaure Salze.* Die Fellinsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Wird die Säure im Ueberschuss angewandt, so wird ein gesättigtes Salz erhalten, dessen Lösung nicht alkalisch reagirt; trocknet aber ein Tropfen auf Lakmuspapier ein, so wird dasselbe geröthet. Kohlensäuregas trübt die Auflösung unter Abscheidung vom zweifach fellinsauren Salz, welches lange suspendirt bleibt. Die fellinsauren Salze schmecken stark und rein bitter, wie Galle, ohne die geringste Einmischung von süsslich. Die Lösung von *fellinsaurem Alkali* schäumt wie Seifenwasser und kann wie dieses in grossen Blasen ausgeblasen werden. Wird die Lösung verdunstet, so wird ein schwacher Geruch nach Galle beobachtet. Die Verbindungen mit den *alkalischen Erden*, den *Erd-* und *Metalloxyden*, sind im Allgemeinen in Weingeist löslich, aber unlöslich oder schwer löslich in Wasser.

Fellinsaure Alkalien. Sie trocknen zu Gummi-ähnlichen, gesprungenen, durchscheinenden Massen ein, die in Wasser und Weingeist leicht, und in Aether unlöslich sind.

Fellinsaures Ammoniak. Dasselbe wird beim Verdunsten in der Wärme theilweise zersetzt. Der Rückstand ist nur langsam in wenig Wasser löslich. Die Lösung trübt sich beim Verdünnen. Wird viel Wasser auf einmal zugesetzt, so löst sich das neutrale Salz auf, während das saure in Gestalt einer weissen Belegung im Glase zurückbleibt.

Die *zweifach fellinsauren alkalischen Salze* bilden nach dem Waschen weisse Pulver, welche wie die reine Säure aussehen.

Fellinsaurer Baryt wird erhalten durch Behandlung der Säure mit Barytwasser oder durch doppelte Zersetzung. Im ersten Falle bildet sich anfangs ein zähes, zweifach fellinsaures Salz, und nachher, wenn die Säure gesättigt ist, eine weichere Masse, welche allmälig zu Boden sinkt. Durch doppelte Zersetzung entstehen im Fällungsmomente weisse, Käse-ähnliche Flocken, die sich bald zu einer weichen, Pflaster-ähnlichen Masse vereinigen. Die Barytverbindung ist in Wasser in geringer Menge löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Aufgelöste in feinen, klaren Tropfen auf der Innenseite des Glases ab. In Weingeist ist das Salz leicht löslich; wird die weingeistige Lösung verdunstet, so bleibt es durchscheinend und Harz-ähnlich zurück. Kohlensäure scheidet aus der weingeistigen Lösung den Baryt vollständig

aus. *Fellinsaurer Kalk* gleicht dem Barytsalz, ist aber klebender und in Wasser löslicher. Die Verbindung mit der *Bittererde* verhält sich ebenso, sie ist in Weingeist sehr leicht löslich. *Fellinsaure Thonerde* wird durch doppelte Zersetzung mit Chloraluminium erhalten. Weisser, flockiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag. *Fellinsaure Zirkonerde* wird wie das vorige Salz erhalten; es entsteht eine geringe Opalisirung, aber nach 24 Stunden noch kein Niederschlag.

Fellinsaures Manganoxydul. Gleich nach der Fällung mit Chlormangan löst sich der Niederschlag wieder auf. Was zuletzt einen permanenten Niederschlag bildet, ist eine zähe Masse. *Fellinsaures Zinkoxyd* ist ein flockiges, nicht klebendes, in Wasser wenig lösliches Präcipitat. *Fellinsaures Bleioxyd* wird wie das Barytsalz erhalten. Mit überschüssigem Bleioxyd bildet es eine durchscheinende Pflastermasse, welche sich in Weingeist löst. Die Lösung reagirt alkalisch; Barytwasser bewirkt keinen Niederschlag. *Fellinsaures Kupferoxyd.* Flockiger, blassgrüner, in Wasser unlöslicher Körper. *Fellinsaures Quecksilberoxyd.* Eine Lösung von Sublimat gibt mit fellinsaurem Kali keinen Niederschlag (s. Choloïdinsäure). *Fellinsaures Silberoxyd* ist eine klebrige, im Wasser wenig und im Weingeist leicht lösliche Verbindung.

§. 581. *Cholinsäure.* Der cholinsaure Baryt, dessen Darstellung bei der Fellinsäure §. 578 angegeben wurde, wird direct durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird mit ein wenig Aether ausgewaschen, dann in kohlensaurem Kali gelöst, und aus der Lösung wieder durch Salzsäure gefällt.

§. 582. *Eigenschaften.* Im frisch gefällten Zustande ist die Cholinsäure voluminös und halbdurchscheinend; getrocknet ist sie ein grobes, erdiges, etwas abfärbendes Pulver. Sie ist farblos, sie färbt sich aber sehr leicht, und wird gewöhnlich gelb oder braun erhalten. Sie ist Geschmack-los, gelangt jedoch etwas hinten in den Schlund, so schmeckt sie bitter. In kochendem Wasser ist sie noch weniger löslich, als die Fellinsäure, aber in Weingeist, selbst in Wasser-haltigem, löst sie sich in jedem Verhältniss auf. Wird sie mit Aether übergossen, so quillt sie auf, und bildet ein halbflüssiges Magma, ohne ein krystallinisches Gefüge anzunehmen; im Aether löst sie sich nur wenig auf. Wird der Aether abdestillirt, so bleibt die Cholinsäure in Gestalt einer dünnen, durchsichtigen, Firniss-ähnlichen Haut zurück, die sich auf der Innenseite des Glases absetzt. Wird die farblose Säure mit reinem Alkali behandelt, so nimmt sie wieder einen gelblichen Strich an. Sie röthet Lakmus. Wird die Cholinsäure mit Salzsäure gekocht, so verwandelt sie sich in *Choldyslysin.*

§. 583. *Cholinsaure Salze.* Die Cholinsäure ist eine viel schwächere Säure, als die Fellinsäure; sie treibt jedoch die Kohlensäure aus den zweifach kohlensauren Salzen aus, indem sie sich löst. Ihre Verbindungen mit den *Alkalien* schmecken bitter, aber schwächer wie die der Fellinsäure; die Auflösungen schäumen, und werden gefällt, wenn in denselben kohlensaure Alkalien oder andere alkalische Salze gelöst

fellansaurer Baryt in Barytwasser getröpfelt wird; wahrscheinlich entstehen schwer lösliche Doppelsalze. Wird in eine Auflösung von fellansaurem Baryt Kohlensäure geleitet, so bildet sich schwer löslicher, doppelt fellansaurer Baryt. Dieses Salz wird auch gebildet, wenn Fellansäure mit Barytwasser behandelt wird. (Nach einer frühern Angabe von *Berzelius* soll der fellansaure Baryt aus der weingeistigen Lösung durch freiwilliges Verdunsten in Krystallen erhalten werden.)

Der *fellansaure Kalk* gleicht ganz dem Barytsalz. *Fellansaure Thonerde* und *Zirkonerde* sind voluminöse, flockige, weisse Niederschläge, ebenso das *fellansaure Manganoxydul* und *Zinkoxyd*. Die Verbindungen lösen sich nur wenig in Wasser. *Fellansaures Bleioxyd* ist ein leicht lösliches, der Barytverbindung ähnliches Salz. Der Niederschlag mit einem Ueberschuss von basisch essigsaurem Bleioxyd gebildet, ist voluminös, nicht zusammenbackend und in Wasser unlöslich. *Sublimat* gibt mit fellansaurem Kali eine schwache Opalisirung. *Fellansaures Silberoxyd* stellt einen voluminösen, weissen, flockigen Niederschlag dar.

§. 588. *Cholansäure.* Nach dem Trocknen ist sie weiss, erdig, abfärbend, Geruch- und Geschmack-los. Sie schmilzt erst weit über 100°, ohne Wasser zu verlieren, zu einer klaren, farblosen, durchscheinenden Masse. Wird sie mit Wasser gekocht, so schmilzt sie und löst sich nur in geringer Menge auf. Beim Erkalten trübt sich die wässerige Lösung, ohne sich zu klären; die Lösung reagirt sauer. In kaltem Weingeist ist sie schwer löslich, aber leicht in heissem; beim Erkalten der heissen weingeistigen Lösung bilden sich einige Krystalle. Wird dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen, so setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden, Harz-ähnlichen Masse ab. Im Aether ist sie wenig löslich; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt sie erdig zurück; wird aber das Glas mit einer Glasscheibe bedeckt, so wird sie in Krystallen erhalten. Angezündet brennt sie wie Harz. Durch Kochen mit Salzsäure bildet sich *Dyslysin*.

§. 589. *Cholansaure Salze.* Die Cholansäure ist eine viel schwächere Säure als die Fellansäure, sie treibt aber doch die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den Alkalien aus, und löst sich auf. Die *cholansauren Alkalien* schmecken bitter, sie sind nach dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen farblos, Gummi-ähnlich und in Weingeist und Wasser leicht löslich. Die Salze werden durch kohlensaures Kali aus ihren Lösungen gefällt; der Niederschlag ist dann weich und zähe. Das *Ammoniaksalz* wird beim Kochen zersetzt, so dass Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fällen, die abgeschiedene Säure enthält noch ein wenig Ammoniak. Das *Barytsalz* ist erdig, unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in Weingeist von 0,84 spez. Gewicht. Wird es mit Weingeist angerührt, und Kohlensäure durch das Gemisch geleitet, so scheidet sich kohlensaurer Baryt aus, während ein saures Salz gelöst bleibt, welches bei der freiwilligen Verdunstung als eine weisse, Harz-ähnliche Masse abgesetzt wird.

Cholsäure.

§. 590. Die Cholsäure wurde von *L. Gmelin* entdeckt und aus der Galle erhalten (§. 570. 4). Enthält die Galle Cholsäure, so ist nach *Berzelius* dem daraus abgeschiedene Bilin (gallensaurem Natron) cholsaures Natron beigemengt. Dasselbe ist zwar in Wasser-freiem Weingeist unlöslich, es löst sich aber reichlich in Verbindung mit Bilin. Wird aber die weingeistige Lösung des Bilins mit einer grossen Menge Wasser-freiem Weingeist vermischt, so scheidet sich das cholsaure Natron ab, welches sich in Gestalt eines weissen Pulvers an den Wandungen des Glases in halbkrytallinischen Körnern absetzt. Wird das Salz in Weingeist gelöst, und zu der Lösung Schwefelsäure gesetzt, so schlägt sich schwefelsaures Natron nieder, und aus der weingeistigen Lösung bleibt die Cholsäure nach dem Verdunsten zurück. Die Cholsäure bildet sich bei der Fäulniss der nicht eingedampften Galle (§. 584).

§. 591. *Darstellung aus der in Fäulniss übergegangenen Galle.* Die faule Galle wird nach *Berzelius* im Wasserbade verdunstet, und so lange auf demselben gelassen, bis der faule, ammoniakalische Geruch verschwunden ist. Die trockene Masse wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgezogen, und die erhaltene weingeistige Lösung zuerst mit essigsaurem Bleioxyd und hierauf mit Bleiessig im Ueberschuss vermischt, und 24 Stunden stehen gelassen. Die vom Niederschlag getrennte weingeistige Flüssigkeit wird grösstentheils verdunstet, der Rückstand mit vielem Wasser vermischt, und dann der Weingeist vollständig verflüchtigt. Die Pflaster-ähnliche Bleiverbindung, welche durch Vermischen mit Wasser und nach der Verdunstung des Weingeistes erhalten wird, wird mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit kohlensaurem Natron zersetzt, und die Natronlösung mit Schwefelsäure gefällt. Der in Wasser ganz unlösliche, Pflaster-ähnliche Niederschlag wird mit Aether ausgezogen, von der entstandenen Lösung der Aether abdestillirt, und der Rückstand in kohlensaurem Natron gelöst. Die Natronlösung wird hierauf einigemal mit Aether geschüttelt, welcher etwas Elaïn und Eulysin auszieht. Nach Verdunstung des Aethers wird dieselbe durch Schwefelsäure zersetzt, wodurch die Cholsäure noch gemengt mit Fellansäure und Fellinsäure gefällt wird. Dieselbe wird zweimal mit Aether ausgezogen, welche die letztere Säure löst, und dann 24 Stunden lang mit Aether in Berührung gelassen. Während dieser Zeit verwandelt sich das Ganze in eine voluminöse, Schnee-weisse, blättrig krystallisirte Masse von

Cholsäure, welche noch mit Gallensäure inprägnirt ist. Die Krystalle werden zuerst mit Aether, dann mit Wasser ausgewaschen, und hierauf getrocknet. Um sie vollständig zu reinigen, wird sie in 250 Theilen kochendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten scheidet sie sich in glänzenden Krystallschuppen aus.

§. 592. *Eigenschaften.* Getrocknet erscheint nach *Berzelius* die Cholsäure wie ein glänzendes Blatt von Krystallschuppen. Nach *Gmelin* krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln. Sie besitzt einen schwachen, nach einiger Zeit süsslich-bittern Geschmack. Nach *Gmelin* ist der Geschmack durchdringend süss und etwas scharf. Sie schmilzt in kochendem Wasser. 1000 Theile Wasser von 18° lösen 1,1 Theil und 1000 Theile kochendes Wasser 4,537 Theile Cholsäure auf; nach dem Erkalten scheidet sich wieder $^3/_4$ aus. In Weingeist ist sie sehr leicht löslich, aus Wasser-freiem Weingeist krystallisirt sie in Gruppen von kleinen Prismen. Aus Wasser-haltigem Weingeist scheidet sie sich nach der Verdunstung als halbflüssiges, farbloses Magma aus, welches bald Warzen von zusammenhängenden Prismen bildet. In Aether ist sie nur in geringer Menge löslich, und das ungelöste Magma verwandelt sich in Wasser-haltigen Aether, nach einigen Tagen in weisse Krystallblätter *(Berzelius).*

§. 593. *Zersetzungen.* 1) Die Cholsäure liefert bei der trockenen Destillation viel braunes, brenzliches Oel, und eine Ammoniak-haltige Flüssigkeit. Angezündet brennt sie mit russender Flamme, und verbreitet zuerst einen Geruch nach Horn und dann einen mehr gewürzhaften.

2) Sie löst sich leicht und unter starker Gasentwicklung in concentrirter *Salpetersäure* auf. Wird die Lösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag. Auch Ammoniak erzeugt einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak löst. Die Auflösung der Cholsäure in *Schwefelsäure* färbt sich beim Erhitzen braun *(L. Gmelin).*

§. 594. *Cholsaure Salze.* Die Cholsäure röthet stark Lakmus, und bildet mit den Basen eigenthümliche Salze, die sich durch einen süsslichen und hintennach stark bittern Geschmack auszeichnen. Die Auflösungen derselben schäumen nicht, auch werden sie nicht durch reines oder kohlensaures Kali oder durch Kochsalz aus ihren Auflösungen gefällt. Essigsäure und andere stärkere Säuren scheiden die Cholsäure aus ihren Salzen pulverförmig aus, welches sich nach einigen Stunden in ein feines Krystallmehl verwandelt.

Mit den *Alkalien* gibt sie neutrale und saure Salze; die letztern sind schwer löslich und pulverförmig.

Cholsaures Natron. Krystallisirt aus der warmen Lösung als eine aus feinen Krystallen bestehende Masse. Nach der freiwilligen Verdunstung bleibt es in Gestalt einer Gummi-ähnlichen, durchscheinenden Masse zurück, die Risse bekommt.

Cholsaures Ammoniak. Nach der freiwilligen Verdunstung bildet das Ammoniaksalz eine durchscheinende, gesprungene Masse, die sich nur zum Theil in Wasser löst. Kohlensäure scheidet aus der Lösung zweifach kohlensaures Ammoniak.

Cholsaurer Baryt. Krystallisirt in feinen Nadeln, sowohl bei der Verdunstung in der Kälte als in der Wärme. Krystallisirt er aus der weingeistigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet er am Rande der Flüssigkeit einen Ring von feinen Nadeln. Wird in die wässerige Lösung Kohlensäure geleitet, so fällt zuerst etwas kohlensaurer Baryt nieder, und nach einer Weile gelatinirt die Flüssigkeit zu einem durchsichtigen Gelée von *zweifach cholsaurem Baryt.* Aus der weingeistigen, etwas Wasser-haltigen Lösung wird durch Kohlensäure der Baryt vollständig gefällt.

Cholsaure Kalkerde und Bitterde sind in Wasser löslich. Die Salze von *Thonerde* und *Zirkonerde* geben mit cholsaurem Natron weisse, voluminöse Niederschläge, der letztere ist in Wasser wenig und der erstere gar nicht löslich.

Cholsaures Zinkoxyd, Manganoxydul und Kupferoxyd erscheinen als voluminöse Niederschläge, die sich, ehe sie permanent werden, wieder lösen. Die Manganverbindung ist am löslichsten. *Cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd* sind in Wasser leicht löslich *(Berzelius).*

Cholonsäure.

Cholsäure (Theyer und *Schlosser).*

$C_{42}\ H_{32}\ O_8 + H\ O.$

Atomgewicht: H = 1 . 347. O = 100 . 4497,52.

100 Theile: C 70,83 H 9,15 O 20,02 *).

---

*) *Theyer* und *Schlosser* fanden die Cholonsäure zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	70,10	70,07	70,23	70,36
Wasserstoff	9,79	9,85	9,77	9,74
Sauerstoff	20,11	20,08	20,00	19,90
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dumas und *Pelouze* fanden sie zusammengesetzt aus:

C 68,5 H 9,7 O 21,8.

§. 595. *Bildung.* Die Cholonsäure bildet sich, wie zuerst *Demarçay* gezeigt hat, durch Zersetzung der Gallensäure durch kaustisches Kali. Die Säure wurde besonders von *Theyer* und *Schlosser* näher untersucht (§. 570. 4).

§. 596. *Darstellung.* Nach *Theyer* und *Schlosser* wird die Cholonsäure auf folgende Weise erhalten: Eine concentrirte Lösung von gereinigter Galle wird mit verdünnter Kalilauge und unter stetem Zusatz von Wasser, damit Alles gelöst bleibt, so lange gekocht, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr beobachtet wird. Die alkalische Flüssigkeit wird nun so lange abgedampft, bis sich aus derselben das cholonsaure Kali in einem Klumpen ausscheidet. Derselbe wird in reinem Wasser gelöst, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren mit einem Glasstabe an denselben anhängt, und an der Luft erhärtet. Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgekocht, wodurch sie hart, körnig und krystallinisch wird. Das Ganze wird nun auf einem Filter so lange mit Aether ausgewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Der Rückstand wird in kochendem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit Wasser vermischt, bis sie anfängt milchig zu werden. Nach dem Erkalten und in der Ruhe bilden sich nach einigen Stunden an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes Krusten von krystallinischen Nadeln, deren Quantität durch Verdunsten sich vermehrt. Dieselben werden noch einmal in Weingeist gelöst, und durch Umkrystallisiren gereinigt.

§. 597. *Eigenschaften.* Die Cholonsäure stellt farblose, kleine, Nadel-förmige Krystalle dar; krystallisirt sie langsam aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung, so krystallisirt sie in kleinen Tafeln und in Tetraeder-ähnlichen Formen, welche zu dem zwei- und eingliedrigen Systeme gehören. Sie sind in Wasser kaum und in Aether schwer löslich, sie lösen sich aber in einem gleichen Gewicht heissem Weingeist. Die Lösung reagirt sauer. Die Cholonsäure besitzt einen anfangs süsslichen, später rein bittern Geschmack. Der Staub derselben reizt zum Niessen; sie schmilzt bei 130°; verbrennt mit einer russenden Flamme und hinterlässt eine schwer verbrennliche voluminöse Kohle.

§. 598. *Verbindungen.* Die Cholonsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. In *Alkalien* ist sie leicht löslich, und ihre Verbindungen mit denselben werden aus der Lösung durch Kochsalz abgeschieden. Die alkalischen Salze sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Die Säure gibt jedoch

keine Salze von constanter Zusammensetzung, wie sich aus den verschiedenen Atomgewichten ergibt.

Cholonsaures Natron. Eine Lösung von Cholonsäure in schwachem Weingeist wird mit kohlensaurem Natron vermischt. Das Ganze wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser-freiem Weingeist behandelt, welcher das cholonsaure Natron löst. Die weingeistige Lösung wird mit Aether vermischt, wodurch das Natronsalz in langen, feinen, krystallinischen Nadeln gefällt wird. Nach dem Trocknen stellt es ein weisses Pulver dar von bitterm Geschmack; es ist in Wasser, Weingeist und Essigsäure leicht löslich; Aether schlägt es aus den Lösungen nieder. Es besteht aus:

	gefunden.		
Kohlenstoff	67,26	67,27	Atomgewicht der Säure:
Wasserstoff	9,42	9,38	O = 100 . 4892.
Sauerstoff	15,92	15,97	
Natron	7,40	7,38	
	100,00	100,00.	

Cholonsaurer Baryt. Zu kochendem Barytwasser wird eine heisse Lösung von Cholonsäure in Weingeist gebracht, und das Ganze während des Kochens umgeschüttelt. Das Barytsalz scheidet sich in Flocken ab. Dasselbe wird schnell auf einem Filter gesammelt, mit Luft-freiem Wasser vollständig ausgewaschen, und auf einem Ziegelstein schnell getrocknet. Es ist ziemlich voluminös, wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist und Essigsäure löslich. Es besteht aus:

	gefunden.		
Kohlenstoff	59,97	60,10	Atomgewicht der Säure:
Wasserstoff	8,70	8,75	O = 100 . 4368.
Sauerstoff	13,37	13,18	
Baryt	17,96	17,97	
	100,00	100,00.	

Cholonsaurer Kalk. Eine Lösung von cholonsaurem Natron wird mit Chlorcalcium versetzt. Der cholonsaure Kalk scheidet sich in dicken, weissen Massen aus. Derselbe stellt bei 130° ein äusserst zartes, voluminöses, ungemein leichtes, weisses Pulver dar; in Wasser ist es sehr wenig löslich, aber ziemlich leicht in Weingeist und Essigsäure. Das Salz besteht aus:

				gefunden.	
42	At.	Kohlenstoff	67,19	66,81	66,80
32	„	Wasserstoff	8,42	9,09	9,05
8	„	Sauerstoff	16,89	16,74	
1	„	Kalk	7,50	7,36	
			100,00	100,00.	

Atomgewicht der Säure: O = 100 . 4410.

Cholonsaures Bleioxyd. Neutrales cholonsaures Ammoniak wird durch Bleiessig präcipitirt. Der erhaltene Niederschlag wird in kochendem Weingeist gelöst. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich das Bleisalz in krystallinischen Massen aus. Es ist in Wasser wenig, aber in Weingeist und Essigsäure leicht löslich. Es besteht bei 120° getrocknet aus:

		gefunden.
Kohlenstoff	52,78	52,77
Wasserstoff	7,21	7,15
Sauerstoff	13,83	13,89
Bleioxyd	26,18	26,19
	100,00	100,00.

Atomgewicht der Säure: O = 100 . 3929.

Cholonsaures Silberoxyd. Die Auflösung des cholonsauren Natrons wird mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es bildet sich ein äusserst gelatinöser, weisser Niederschlag, ähnlich der frisch gefällten Thonerde. Beim Trocknen schrumpft er zusammen und gibt beim Zerreiben ein hellbraunes Pulver. Es ist in Wasser wenig und in Weingeist und Essigsäure leicht löslich und besteht bei 100° getrocknet aus:

	gefunden.
Kohlenstoff	56,83
Wasserstoff	7,73
Sauerstoff	13,80
Silberoxyd	21,64
	100,00.

Atomgewicht der Säure: O = 100 . 5257.

Saures cholonsaures Silberoxyd. Eine neutrale Lösung von cholonsaurem Ammoniak gibt mit etwas saurem salpetersaurem Silberoxyd einen dicken, weissen, flockigen Niederschlag. Er schwärzt sich nicht an der Luft, sondern nimmt beim Trocknen eine schwach gräuliche Farbe an. Das Silbersalz ist in Weingeist und Essigsäure leichter löslich, als in Wasser. 100 Theile bei 100° getrocknet enthalten:

	gefunden.		
Kohlenstoff	64,71	64,24	Atomgewicht der Säure:
Wasserstoff	8,85	8,84	O = 100 . 13269.
Sauerstoff	16,76	17,06	
Silberoxyd	9,68	9,86	
	100,00	100,00.	

Dieses Silbersalz würde, wenn im Kalksalz 1 At. Säure vorkommt, aus 3 At. Cholonsäure und 1 At. Silberoxyd bestehen.

Dyslysin.

§. 599. Das Dyslysin bildet sich durch Zersetzung der Choloïdinsäure, Fellinsäure und Cholinsäure durch Einwirkung von Salzsäure; es ist das letzte Produkt der Zersetzung der Gallensäure durch Salzsäure und kann daher auch unmittelbar aus der Galle durch concentrirte Salzsäure erhalten werden (§. 570).

§. 600. *Darstellung.* Reine getrocknete Galle wird in wenig Wasser gelöst und mit einer gleichen Quantität concentrirter Salzsäure so lange gekocht, bis sich die abgeschiedene Harz-ähnliche Masse nicht mehr in reinem Wasser löst. Dieselbe wird sodann mit Weingeist ausgekocht (in der sauren Lösung befindet sich Taurin). Auf gleiche Weise kann das Dyslysin auch durch Kochen der Choloïdinsäure, Fellinsäure und Cholinsäure erhalten werden.

§. 601. *Eigenschaften.* Das aus der Galle erhaltene Dyslysin hat das Ansehen eines Harzes, ist hellgelb und erscheint bei durchfallendem Lichte grün. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Kali, Ammoniak und Salzsäure unlöslich, Geschmacklos, sintert bei 100° zusammen, schmilzt bei 140°, verbrennt mit russender Flamme und hinterlässt eine schwer verbrennliche, voluminöse Kohle. *Theyer* und *Schlosser* fanden es zusammengesetzt aus:

			gefunden.			
60 At.	Kohlenstoff	78,13	77,03	77,49	77,44	78,22
46 „	Wasserstoff	9,85	9,44	9,53	9,57	9,68
7 „	Sauerstoff	12,02	13,53	12,98	12,99	12,10
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das *Dyslysin*, welches aus der *Fellinsäure* erhalten wird, ist nach *Berzelius* in Wasser, reinen und kohlensauren Alkalien unlöslich, löst sich aber in geringer Menge in Weingeist. Wird es mit Wasser-freiem Weingeist gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten aus der kochend filtrirten Lösung eine geringe

Menge eines weissen Pulvers ab. Das im Weingeist Ungelöste schmilzt zu einer nach dem Erkalten weichen Kugel zusammen, die nach dem Abdunsten des Weingeistes an der Luft weiss wird, Risse bekommt und sich dann leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Wird es in einer kochenden weingeistigen Kalilösung gelöst, und wird die Lösung mit ein wenig Wasser vermischt, dann der Weingeist verdunstet und zum Rückstand Salzsäure gesetzt, so fällt *Fellinsäure* nieder, gemischt mit ein wenig Cholsäure.

Das *Dyslysin* aus der *Cholinsäure* kommt in seinen Eigenschaften mit dem vorigen überein, nur geht es durch Behandlung mit einer heissen weingeistigen Kalilösung wieder in Cholinsäure über. Das *Dyslysin* der *Cholsäure* gibt nach *Berzelius* durch Behandlung mit Kali *Fellinsäure*. *Dyslysin* ist nach *Berzelius* indifferente *Cholinsäure* und *Fellinsäure*. Nach *Theyer* u. *Schlosser* würde die Bildung der genannten Säuren aus Dyslysin durch Wasserzersetzung erfolgen.

Das Taurin wird später abgehandelt.

Lithofellinsäure.

Bezoarsäure.

$C_{40}\ H_{36}\ O_8 = C_{40}\ H_{35}\ O_7 + H\ O.$

Atomgewicht: H = 1 . 345,20. O = 100 . 4238,4. C = 75,85.

100 Theile: C 70,83 H 10,48 O 18,69 *).

Göbel: Annal. der Pharmaz. 29; 237.
Will u. *Ettling:* ibid. 242.
Wöhler: Gött. gel. Anz. 1841. Nro. 178 u. 179.
Hankel: Pogg. Annal. 55; 481.
Malaguti u. *Sarzeau:* Compt. rend. 12; 518.
Heumann: Annal. der Pharmaz. 41; 303.
Guibourt: Erdm. und March. Journal 29; 326.

§. 602. *Vorkommen.* Im zoologischen Kabinet in Dorpart fand zuerst *Göbel* einen Gallenstein von unbekannter Abstammung, welcher

---

*) Die Lithofellinsäure ist von *Will* und *Ettling* und von *Wöhler* analysirt worden. Die erstern Chemiker erhielten ihre Säuren von *Göbel*. Die Resultate sind:

	Wöhler.		*Will und Ettling.*			
Kohlenstoff	70,83	71,09	71,19	70,80	70,23	Bei 150° getrocknet.
Wasserstoff	10,60		10,65	10,78	10,95	
Sauerstoff	18,57		17,96	18,42	18,82	
	100,00		100,00	100,00	100,00.	

aus concentrisch schaligen Massen und grösstentheils aus einer eigenthümlichen Substanz besteht, welche *Göbel Lithofellinsäure* genannt hat. Später fand *Wöhler* eine ähnliche Concretion, welche er für einen Gallenstein eines grössern, wahrscheinlich ausländischen Thieres hält. Diese Masse besteht aus einer grossen Anzahl dünner, leichter, von einander ablösbarer Schichten von abwechselnd dunkler und hellerer Farbe, ohne alles krystallinische Gefüge, und ist der Hauptmasse nach Lithofellinsäure. Die Eigenschaften der Lithofellinsäure kommen ganz mit denen der Cholansäure überein, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Lithofellinsäure ein Zersetzungsprodukt der Gallensäure ist. Neuere Untersuchungen von *Hankel*, *Heumann*, *Malaguti* und *Sarzeau* haben dargethan, dass die Lithofellinsäure der Hauptbestandtheil der sogenannten *orientalischen Bezoare* ist. Da nun die Bezoare nicht in der Galle, sondern im Darme sich zu bilden scheinen, so vermutheten schon *Fourcroy* und *Vauquelin*, dass sie aus den Harzen der Nahrungsstoffe gebildet werden. Die Bestandtheile der Bezoare sind jedoch sehr verschieden, und ebenso verschieden die Ursache ihrer Bildung. Das Vorkommen derjenigen, welche Lithofellinsäure enthalten im Darme, spricht nicht gegen die Abstammung derselben von der Galle, und da dieselbe bei ihrer freiwilligen Zersetzung Produkte bildet, die vollkommen mit der Lithofellinsäure übereinkommen, so ist ihre Beschreibung hier jedenfalls gerechtfertigt.

§. 603. *Darstellung.* 1) Das Gallenconcrement (?) wird in siedendem Weingeist von 99 % gelöst, und das grünlich-braune Filtrat langsam verdunstet. Es bildet sich eine grünlich-braune, feste Krystallmasse, welche zerrieben, und wiederholt mit kaltem Weingeist zur Entfernung der Gallenfarbstoffe geschüttelt wird. Das zurückgebliebene gelbliche Pulver wird in kochendem Weingeist gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bilden sich feste, Rinden-artige Krystalle, welche durch wiederholtes Auflösen in heissem Weingeist und durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt wird *(Göbel)*.

2) Gepulverter, sogenannter orientalischer Bezoar wird in Aetzlauge gelöst, und aus der stark verdünnten alkalischen Lösung die Lithofellinsäure durch Salzsäure gefällt. Die Lithofellinsäure wird wiederholt und so lange in Kali gelöst und jedesmal durch Salzsäure präcipitirt, bis sie vollkommen weiss erscheint. Das weisse Pulver wird dann in kochendem Weingeist gelöst; durch freiwilliges Verdunsten der stark verdünnten Lösung werden farblose Krystalle erhalten.

§. 604. *Eigenschaften.* Die Krystalle der Lithofellinsäure sind stets sehr klein. Unter dem Microscope erscheinen sie nach *Wöhler* als klare, niedrige, sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen, oder nach *Göbel* als rhombische Säulen

mit schiefer Endfläche. Sie sind hart, leicht pulverisirbar und in Wasser unlöslich. Die Säure bedarf 29,4 Theile Weingeist von 99% bei 20° und 6½ Theile kochenden zur Lösung. Sie schmilzt nach *Göbel* und *Wöhler* bei 204 bis 205° zu einer dünnen, schwach ins Gelbliche spielenden Flüssigkeit, und bildet nach dem Erkalten eine farblose, krystallinische, feste Masse. Wird sie aber nur wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, durchaus unkrystallinischen Masse, die durch Reiben elektrisch wird. Wird auf die geschmolzene Masse Weingeist gegossen, so verbreiten sich plötzlich in derselben mit einer gewissen Regelmässigkeit eine grosse Anzahl feine Sprünge, und bleibt auch nur eine dünne Schicht Weingeist auf der Masse liegen, so verwandelt sich dieselbe bald in ein Aggregat von regelmässigen Krystallen *(Wöhler)*. Die geschmolzene, glasige, amorphe Lithofellinsäure schmilzt zwischen 105 bis 110°; der gleiche niedere Schmelzpunkt hat auch die aus der Kaliverbindung abgeschiedene Säure. Wird die Säure in Weingeist gelöst, so krystallisirt sie aus der Lösung wieder mit ihren frühern Eigenschaften. Bleibt sie längere Zeit bei einer gewissen, noch nicht bestimmten Temperatur über dem Schmelzpunkte flüssig, so erstarrt sie bisweilen bei dieser Temperatur krystallinisch. An der Luft sublimirt sie in weissen Dämpfen von schwach aromatischem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure ist sie löslich *(Wöhler)*.

§. 605. *Zersetzungen.* 1) Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Lithofellinsäure in Wasser und Brenz-Lithofellinsäure *(Malaguti* und *Sarzeau)*.

1 At. Lithofellinsäure	=	1 At. Brenz-Lithofellinsäure	$C_{40}\ H_{34}\ O_6$
$C_{40}\ H_{36}\ O_8$		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
			$C_{40}\ H_{36}\ O_8$.

Zuerst geht eine wässerige, Lakmus-röthende Flüssigkeit über, und später erscheinen Schnee-weisse Dämpfe, welche sich zu einem gelben Oel von durchdringend brenzlichem Geruch verdichten, sauer reagiren, und an der Luft ein Harz zurücklassen, welches sich in Kali löst.

2) Salpetersäure bildet mit der Lithofellinsäure Wasser und Nitrolithofellinsäure *(Malaguti* und *Sarzeau)*.

1 At. Lithofellinsäure	$C_{40}\ H_{36}\ O_8$	=	1 At. Nitrolithofellins.	$N_2\ C_{40}\ H_{28}\ O_{10}$
2 „ Salpetersäure	$N_2\ O_{10}$		8 „ Wasser	$H_8\ O_8$
	$N_2\ C_{40}\ H_{36}\ O_{18}$.			$N_2\ C_{40}\ H_{36}\ O_{18}$.

§. 606. *Lithofellinsaure Salze.* Die Lithofellinsäure scheidet aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus.

Lithofellinsaures Ammoniak. In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist die Lithofellinsäure leicht löslich. Beim Verdunsten entweicht das Ammoniak vollständig, und die Säure scheidet sich unverändert in weissen Blättern aus.

Lithofellinsaures Kali. In kaustischem Kali löst sich die Säure leicht und in grosser Menge auf. Die gesättigte Lösung ist nur schwach alkalisch und hinterlässt nach dem Verdunsten eine klare, Gummi-ähnliche Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, aber unlöslich in Kalilauge ist. Die wässerige Lösung wird durch Salmiak milchig. Stärkere Säuren scheiden aus der Verbindung die Lithofellinsäure weiss und erdig aus; sie schmilzt schon bei 105⁰ (s. oben §. 604).

Lithofellinsaures Natron. Die Natronverbindung gleicht ganz der Kaliverbindung. Wird sie mit einer Kochsalzlösung ausgewaschen, so besteht sie aus 9,2 Natron und 90,8 Lithofellinsäure. Ihr Atomgewicht ist demnach 3863,5 *(Wöhler)*.

Lithofellinsaurer Baryt. Ein Gemenge von Lithofellinsäure und kohlensaurem Baryt wird mit Wasser erhitzt. Wird die Lösung verdunstet, so bilden sich Krystalle. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich das Salz in Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren *(Heumann)*.

Lithofellinsaures Bleioxyd. Eine mit etwas Ammoniak versetzte weingeistige Lösung von Lithofellinsäure gibt mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd einen blendend weissen, in Wasser schwer und in Weingeist leicht löslichen Niederschlag, der beim Trocknen bei 100⁰ stark zusammengeschrumpft. Dieses Salz enthält 49 % Bleioxyd. Es besteht demnach aus 3 At. Bleioxyd und 1 At. Lithofellinsäure *(Ettling* und *Will)*.

Die Lösung des gesättigten Kalisalzes gibt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen Pflaster-artig wird. Diese Verbindung enthält 32 % Bleioxyd und scheint aus 3 At. Bleioxyd und 2 At. Säure zu bestehen. Nach der Rechnung müsste es 32,8 % Oxyd enthalten *(Wöhler)*.

Ein anderes Salz, welches von *Wöhler* mit der gesättigten Auflösung der Säure in Ammoniak erhalten wurde, enthielt 41,45 % Bleioxyd, und ist wahrscheinlich eine Verbindung von 2 At. Oxyd auf 1 At. Säure. Die Rechnung verlangt 39,5 % Bleioxyd. Die Bleiverbindungen bestehen daher wahrscheinlich aus:

$$2\,PbO + C_{40}H_{35}O_7.$$
$$3\,PbO + C_{40}H_{35}O_7.$$
$$3\,PbO + 2\,(C_{40}H_{36}O_7).$$

Lithofellinsaures Silberoxyd. Eine weingeistige Lösung der Lithofellinsäure gibt, mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak vermischt, einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich durch Zusatz von mehr Weingeist und beim Erwärmen wieder löst. Beim gelinden Verdampfen der weingeistigen Lösung krystallisirt das lithofellinsaure Silberoxyd in langen, äusserst leichten Nadeln, die sich am Lichte bald schwärzen. Dieses Salz enthält 25,33 bis 26,63 % Silberoxyd und besteht aus gleichen Atomen Basis und Säure (*Ettling* und *Will*).

Wöhler konnte dieses Salz auf die angegebene Weise nicht erhalten. Wird die Lösung des gesättigten Kalisalzes mit essigsaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher beim Erwärmen weich und Pflaster-artig wird. Dieses Salz löst sich beim Auswaschen fortwährend auf. Wird die Lösung verdunstet, so setzt es sich in Gestalt einer farbigen Haut, wie Rahm auf Milch, ab, und trocknet, ohne zu krystallisiren, ein. *Wöhler* fand in dem aufgelösten Theil 25,0 % Silberoxyd. *Wöhler* vermuthet, dass sich die beiden Zustände der Säure (krystallisirt und amorph) in den Salzen erhalten können, wodurch Salze von verschiedenen Eigenschaften entstehen.

Ueber *Bezoare* sehe man *Guibourt* l. c.

Farbstoffe der Galle.

Gallenbraun und Gallengelb.

§. 607. *Verhalten der Salpetersäure zum Gallenfarbstoff.* Die Galle hat im frischen Zustande eine bräunlich-gelbe Farbe, welche beim Verdunsten an der Luft grün wird. Sie enthält demnach im frischen Zustande einen bräunlich-gelben Farbstoff, deren Reactionen mit Salpetersäure sehr charakteristisch sind. Wird eine Flüssigkeit, welche diesen Farbstoff enthält, nach und nach mit Salpetersäure vermischt, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, dann wird sie grün, hierauf violett, roth und zuletzt gelb oder gelbbraun.

Obgleich diese Reactionen in der Galle hervorgebracht werden können, so lässt sich doch durch die Analyse, der Stoff nicht abscheiden, welche die Reactionen hervorbringt, weil er bei der analytischen Arbeit zersetzt wird. Derselbe Stoff findet sich jedoch zuweilen in Gestalt eines gelben Pulvers in der Galle aufgeschlemmt, oder in der Gallenblase als Concretion angesammelt, und bildet dann Gallensteine, welche mit Salpetersäure die genannten Reactionen hervorbringen. Einen solchen Gallenstein von einem Elephanten untersuchte früher *Thenard*, einen andern von einem Ochsen *L. Gmelin*, und einen dritten von einem 66jährigen Menschen *Berzelius*. *Berzelius* hat diesen Farbstoff *Cholepyrrhin* (χολή Galle und πυῤῥός Brandgelb) genannt.

§. 608. *Gallenbraun* (Cholepyrrhyn). Der Ochsengallenstein ist in Masse rothbraun, gibt ein Pomeranzen-gelbes Pulver, ist ohne Geschmack und Geruch und nicht schmelzbar. An der Luft und am Licht bleicht er aus; er absorbirt bei Gegenwart einer freien Säure oder eines Alkalis Sauerstoff und geht in Gallengrün über (*L. Gmelin*). In Wasser unlöslich. Auch in Ammoniak ist er nur in geringer Menge, aber leichter in Alkalien löslich.

Der von *Berzelius* untersuchte Gallenstein besitzt die Grösse einer Haselnuss und eine dunkle Farbe. Beim Trocknen zerfällt er zu einem gröblichen Pulver von schwarzer Farbe, welches beim Zerreiben schön brandgelb wird. In Wasser, Weingeist und Ammoniak ist er nur in geringer Menge löslich. In reinem Kali löst er sich mit gelber Farbe auf, die Lösung wird beim Kochen grün und zuletzt gelblich-dunkelgrün. Wird die alkalische Lösung genau mit so viel Salzsäure versetzt, als zur Fällung nöthig ist, so entsteht ein schön grüner Niederschlag, und wird zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit Salpetersäure gesetzt, so wird sie roth und später blassgelb, aber nicht blau und grün gefärbt. Der grüne Niederschlag löst sich zum Theil in Salzsäure mit grüner Farbe auf; der nicht gelöste Theil besitzt eine dunkelbraune Farbe; wird er einige Zeit der Luft ausgesetzt, so wird er grün und ebenfalls in Salzsäure löslich. Dieser grüne Körper verhält sich nach *Berzelius* wie das sogenannte *Blattgrün* (s. dieses). Man vergl. auch *Platner* Annal. der Pharmaz. 51; 107.

§. 609. *Gallengelb* (Bilifulvin, Bilifulvinsäure). Wird die vom Schleim und den Fetten gereinigte weingeistige Gallen-Lösung (§. 567) mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, und wird zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit Barytwasser gesetzt, so entsteht abermals ein Niederschlag, welcher aus Gallengelb und Baryt besteht. Dieser Farbstoff wird am besten erhalten, wenn die eingetrocknete Galle zuerst mit Wasser-freiem Weingeist und dann mit warmem Weingeist von 0,843 spez. Gewicht ausgezogen wird. Der zweite Auszug wird mit Wasser-freiem Weingeist vermischt, wodurch das Gallengelb gefällt wird (ein Theil bleibt jedoch gelöst); der Weingeist wird abdestillirt, das erhaltene Bilifulvin in Wasser gelöst, und die Lösung mit Bleizucker präcipitirt. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte gelbe Flüssigkeit zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird in sehr wenig Wasser gelöst, und zu der Lösung so lange Wasser-freier Weingeist gesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird g trocknet; er ist *Bilifulvin*, eine Verbindung von Bilifulvinsäure mi Natron, oder *saures bilifulvinsaures Natron*. Wird die Lösung von Bilifulvin mit Salpetersäure vermischt, so bildet sich ein heller, leichter, lockerer Niederschlag von *Bilifulvinsäure*. Sie ist unlöslich in Wasser und Weingeist und röthet stark Lakmus.

Saures bilifulvinsaures Natron (Bilifulvin, Gallengelb) wird aus der Galle erhalten, es ist glänzend, brandgelb, löst sich leicht in Wasser,

und bleibt nach der Verdunstung der wässerigen Lösung als eine tiefrothgelbe, durchscheinende, harte Masse zurück, die zuletzt Risse bekommt, und sich vom Glase ablegt. Einmal hat *Berzelius* nach freiwilliger Verdunstung brandgelbe Krystalle erhalten. In fester Gestalt auf die Zunge gebracht, erregt es ein stechendes Gefühl ohne bestimmten Geschmack; aufgelöst ist es Geschmack-los. Das Bilifulvin röthet schwach Lakmus, es ist leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in Wasser-freiem Weingeist. Enthält aber der Weingeist Wasser, so löst es sich auf.

Die *Baryt-* und *Kalkverbindungen* sind Pulver-förmig, blassgelb, löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist. Die Verbindungen mit der *Thonerde* und *Zirkonerde* stellen schmutzig gelbe Niederschläge dar. Die *Zinkverbindung* ist gelb und die *Kupferverbindung* schmutzig blassgrün.

Bilifulvinsaures Bleioxyd. Bilifulvin gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen blassgelben Niederschlag, aus welchem Schwefelwasserstoff wieder Bilifulvin abscheidet. Der Niederschlag enthält daher Natron und Bleioxyd. Wird der Niederschlag mit kohlensaurem Natron behandelt, so kann aus der Lösung die Bilifulvinsäure durch eine Säure gefällt werden.

Sublimat gibt mit Bilifulvin keinen, *salpetersaures Silberoxyd* einen voluminösen, blassgelben, nach und nach braun werdenden Niederschlag.

§. 610. *Gallenfarbstoff im Harn der Gelbsüchtigen. Scherer* hat den Gallenfarbstoff untersucht, welcher im Harn eines an der Gelbsucht Leidenden enthalten war (Annal. der Pharmaz. 53; 377). Der filtrirte Harn wurde mit Chlorbaryum versetzt, und der erhaltene hellgrüne Niederschlag, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Weingeist und Salzsäure bei gelinder Wärme zersetzt. Die erhaltene weingeistige Lösung wurde verdunstet, der Rückstand ausgewaschen, und nochmals in Weingeist und Aether gelöst; nach abermaligem Verdunsten blieb der reine Farbstoff zurück.

§. 611. *Eigenschaften.* Der so erhaltene Farbstoff stellt ein sehr schönes, feines, dunkelgrünes, in Wasser beinahe unlösliches, in Weingeist leicht und in Aether schwer lösliches Pulver dar. *Scherer* fand denselben zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	67,409	67,761	68,192
Wasserstoff	7,692	7,598	7,473
Sauerstoff	18,195	17,937	17,261
Stickstoff	6,704	6,704	7,074
	100,000	100,000	100,000.

§. 612. *Zersetzungen.* Wird der Gallenfarbstoff längere Zeit mit überschüssiger Salzsäure bei Zutritt der Luft digerirt, so wird er nach und nach schwarzbraun; das gleiche erfolgt auch, wenn er längere Zeit mit kohlensaurem oder reinem Kali gelinde erwärmt wird. Der ver-

änderte Farbstoff ist in Weingeist schwerer und in Wasser leichter löslich als der unveränderte, auch zeigt derselbe nicht mehr die Reactionen mit Salpetersäure. *Scherer* fand den durch Salzsäure 1 und durch Kali veränderten Farbstoff 2 zusammengesetzt aus:

	1.	2.
Kohlenstoff	61,837	62,086
Wasserstoff	6,464	6,567
Sauerstoff	22,619	24,246
Stickstoff	9,080	7,101
	100,000	100,000.

Mit der Zusammensetzung des veränderten Farbstoffs übereinstimmend fand *Scherer* den Gallenfarbstoff, welchen er aus einem schwarzen, an Gallenfett armen Gallenstein erhalten hat. Er fand ihn, nach dem Auswaschen mit Salzsäure, Weingeist, Aether und Wasser, zusammengesetzt aus:

N 8,169 C 62,494 H 6,148 O 23,192.

In schwach alkalischem Wasser ist der unzersetzte Gallenfarbstoff in reichlicher Menge mit braun-gelber Farbe löslich.

Galle.

§. 618. Die mitgetheilten Untersuchungen über die Gallensäure etc. beziehen sich auf die Ochsengalle. *Frommherz* und *Gugert* haben die Menschengalle, *L. Gmelin* und *Tiedemann* die Galle verschiedener Vögel und *Berzelius* die Galle von der Schlange Python bivittatus u. s. w. untersucht. Die Versuche haben gezeigt, dass zwar bedeutende Verschiedenheiten vorkommen, welche aber mehr quantitativer als qualitativer Natur sind. So fanden *Gmelin* und *Tiedemann* die Galle der Vögel bei verschiedenen Individuen derselben Species bald blaugrün, bald Schmaragd-grün. Die Galle von Hühnern und Enten enthielt sehr viel Schleim und konnte in lange Faden gezogen werden, während die von einem Falken dünnflüssig war und wenig Schleim enthielt. Der wesentliche Bestandtheil der Galle ist jedoch stets das gallensaure Natron (Bilin, Gallenzucker, Picromel), sie enthält immer Schleim, verschiedene Fette, darunter Cholstearin und organische und unorganische Salze *).

*) Nach *Thenard* enthält die Ochsengalle: Phosphorsaures Natron und Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, phosphorsauren Kalk mit Spuren von phosphorsaurem Eisen. *L. Gmelin* führt folgende Salze auf: doppelt kohlensaures Ammoniak, essigsaures, ölsaures, talgsaures, cholsaures, doppelt kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron und phosphorsauren Kalk. Nach *Berzelius* enthält die Ochsengalle: milchsaures Alkali, Chlornatrium, phosphorsaures Natron, Alkali verbunden mit Bilin, phosphorsauren Kalk.

§. 614. *Analyse der Galle.* Sowohl die qualitative als quantitative Analyse der Galle lässt sich auf folgende Weise ausführen: 20—40 Gramm Galle werden auf dem Wasserbade oder im Luft-leeren Raume vollständig ausgetrocknet. Der Rückstand gibt die Summe der festen Bestandtheile. Derselbe wird zerrieben und so lange mit Aether ausgekocht, als derselbe noch etwas aufnimmt. Durch Verdunstung der ätherischen Lösung werden die fetten Stoffe erhalten. Hierauf wird die Galle mit Weingeist extrahirt; die weingeistige Lösung wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und zu der klaren Lösung ein Ueberschuss von Bleiessig gesetzt. Das Ganze wird etwas erwärmt, und vom Niederschlag abfiltrirt. Derselbe ist Chlorblei und entspricht dem Chlornatrium, welches im Weingeist gelöst war. Sodann wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und gewogen, er ist gallensaures Bleioxyd und enthält 56,5 Procent Gallensäure. Was nach dem Auskochen der Galle mit Weingeist zurückbleibt, besteht aus Schleim und den in Weingeist unlöslichen Salzen. Dieser Rückstand wird vollständig verbrannt, und durch den Gewichtsverlust die Menge des Schleims gefunden. Aus der vom Bleinieder-

---

Nach *Enderlin* (Annal. der Pharmaz. 50; 67) sollen in der Galle keine milchsauren und essigsauren Salze vorkommen, und ebenso wenig können nach ihm die fetten Säuren mit Natron verbunden sein, weil durch Zusatz von verdünnten Säuren keine Abscheidung derselben erfolge. Das kohlensaure Natron, welches sich in der Asche der Ochsengalle findet, stammt nach *Enderlin* allein vom gallensauren Natron, und die alkalische Reaction derselben wird bedingt durch dreibasisch phosphorsaures Natron. Die Salze der Ochsengalle sind nach *Enderlin:*

Gallensaures Natron.
Dreibasisch phosphorsaures Natron.
Schwefelsaures Alkali.
Chlornatrium und Chlorkalium.
Phosphorsaurer Kalk.
Phosphorsaure Bitterde.
Phosphorsaures Eisenoxyd.
Schwefelsaurer Kalk (aber nur zuweilen).

Das Weingeistextract der rohen Galle gibt eine stark alkalische Asche, die fast nur aus kohlensaurem Natron mit Spuren von phosphorsaurem Natron und Chlornatrium besteht. Wie die Ochsengalle verhält sich die Galle des Schweines, Hasen und Schafes. In der Asche der Kalbsgalle fand *Enderlin* nur phosphorsaures ($3\,NaO + PhO_5$), aber kein kohlensaures Natron. Wahrscheinlich findet sich in derselben $2\,NaO + HO + PhO_5$, welches beim Glühen mit dem Natron der Gallensäure 3basisches Salz liefert. Auch in der Asche der Galle von Cyprinus lenoiscus, Alburnus barbus, ferner in der Galle von Salmo Fario konnte *L. Gmelin* kein kohlensaures Natron finden.

schlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das Bilin nach der in §. 572. 2 angegebenen Weise gewonnen.

Ein anderer Theil frische Galle wird verdunstet, der trockene Rückstand gleichfalls mit Aether und dann mit Weingeist ausgekocht. Zu der weingeistigen Lösung wird Barytwasser gesetzt, wodurch ein gelb-grüner Niederschlag entsteht. Derselbe wird mit Wasser behandelt, in welchem sich die Verbindung des Baryt mit Bilifulvin löst, während der grüne Farbstoff, verbunden mit Baryt, zurückbleibt. Die Auflösung wird mit Bleiessig vermischt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung verdunstet. Der unlösliche Theil wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche den Baryt auflöst, und den grünen Farbstoff zurücklässt. Zur Bestimmung der Salze wird ein Theil Gallenrückstand vollkommen verbrannt.

Berzelius fand die Ochsengalle zusammengesetzt aus:

Bilin, Fellinsäure, Gallenfett etc.	8,00
Schleim	0,30
Alkali verbunden mit Bilin und Fellinsäure etc.	0,41
Kochsalz, Extract-ähnlichen Stoffen etc.	0,74
Phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk etc.	0,11
Wasser	90,44
	100,00.

Nach *Thenard* besteht dieselbe aus:

Gallenharz und Picromel (saures gallensaures Natron)	10,54
Farbstoff	0,50
Natron	0,50
Phosphorsaurem Natron	0,25
Kochsalz	0,40
Schwefelsaurem Natron	0,10
Schwefelsaurer Kalkerde	0,15
Spuren von Eisenoxyd	—
Wasser	87,56
	100,00.

§. 615. *Erkennung der Galle.* Bisweilen findet sich die Galle, wie in der Gelbsucht, dem Harn beigemengt. Um die Galle zu erkennen, wird gewöhnlich das Verhalten der Salpetersäure zum Gallenfarbstoff (§. 607) benutzt. *Pettenkofer* hat eine andere Methode angegeben (Annal. d. Pharm. 52; 91), welche der mit Salpetersäure bisweilen vorzuziehen ist, weil sie sich auf die Gegenwart der Gallensäure, also des Hauptbestandtheils der Galle stützt. Derselbe fand, dass wenn der Ochsengalle etwas Zucker und dann so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, bis sich die Gallensäure wieder zu lösen beginnt, die Mischung eine tief-violette Farbe, ähnlich dem übermangansauren Kali, annimmt. Um daher die

Galle zu entdecken, schlägt *Pettenkofer* folgendes Verfahren vor: Die Flüssigkeit, in welcher man Galle vermuthet, wird mit $^2/_3$ ihres Volumens englischer Schwefelsäure tropfenweise vermischt, und eine zu starke Erwärmung vermieden; die Temperatur darf nicht über 50° steigen. Diese Mischung wird nun mit 2—5 Tropfen einer Zuckerlösung (1 Theil Zucker und 4—5 Theilen Wasser) geschüttelt. Ist Gallensäure vorhanden, so entsteht die genannte Färbung stärker oder schwächer, je nach der Menge der vorhandenen Galle. Soll die Galle in einer Breiartigen Masse erkannt werden, so ist dieselbe zuerst mit Weingeist zu extrahiren. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, und der Rückstand in wenig Wasser gelöst.

Im Harn der Gelbsüchtigen ist der Gallenfarbstoff in reichlicher Menge vorhanden. *Scherer* konnte aber in demselben die übrigen Bestandtheile der Galle, namentlich die Gallensäure oder das Bilin nicht finden. Auch in dem Blute der Kranken war er nicht im Stande, dieselben nachzuweisen (Annal. der Pharmaz. 53; 377).

§. 616. *Gallensteine.* Oefters bilden sich in der Galle unlösliche Körper, welche Gallensteine genannt werden. Die menschlichen Gallensteine bestehen oft fast nur aus Cholstearin (Gallenfett), vermischt mit etwas Farbstoff der Galle, Gallenschleim und gallensaurem Natron. Werden diese Gallensteine mit Aether ausgekocht, so löst sich das Fett auf. Manche Gallensteine scheinen aus Lithofellinsäure zu bestehen; auch sollen sie bisweilen grösstentheils nur Kohle enthalten. Die Gallensteine waren der Gegenstand vielfacher Untersuchungen.

§. 617. *Leberthran, Gaduin.* Der sogen. Berger-Leberthran wurde von *De Jongh* (Annal. d. Pharmaz. 48; 362) einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Derselbe wird aus der Leber verschiedener *Gadus*-Arten, als Gadus Morrhua, Molva, Carbonarius, Calarias, Pollachius und Merlangus erhalten. Die Leber wird in Tonnen so lange aufeinander gelegt, bis sich Oel abscheidet, welches Oleum jecoris Asseli flavum genannt wird. Nach einiger Zeit scheidet sich abermals Oel, aber von dunklerer Farbe, das Oleum jec. A. subfuscum aus. Findet keine Oelabscheidung mehr statt, so wird die Leber mit Wasser gekocht, und das so erhaltene ist das Oleum jec. fuscum s. nigrum. Die braune Farbe des Thrans rührt von einem besondern Stoff her, den *Jongh Gaduin* genannt hat, und wahrscheinlich durch Zersetzung der Gallensäure gebildet wird. Wird der Thran mit Bleioxyd unter Zusatz von Wasser gekocht, und die erhaltene Pflaster-artige Masse mit Aether geschüttelt, so löst sich in demselben ölsaures Bleioxyd mit dem Gaduin auf. Diese Verbindung wird mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, welche durch das Gaduin fast schwarz erscheint.

§. 618. *Darstellung des Gaduins.* Die dunkle Oelsäure wird mit starker Natronlauge gesättigt. Das ölsaure Natron ist in der alkalischen Flüssigkeit nicht löslich; dasselbe wird entfernt, und das Gaduin durch Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit in braungelben Flocken gefällt. Es wird in Weingeist gelöst, und durch Verdunstung der

weingeistigen Lösung gewonnen. Der Rückstand wird in Weingeist gelöst, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt, abermals abgedampft, wieder gelöst, und die Operation so oft wiederholt, bis sich bei der Lösung in Weingeist nichts mehr ausscheidet. Hierauf wird die weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung präcipitirt. Der Niederschlag wird durch kohlensaures Natron zersetzt, und aus der erhaltenen Lösung das Gaduin durch verdünnte Schwefelsäure präcipitirt.

§. 619. *Eigenschaften.* Das Gaduin besitzt eine dunkelbraune Farbe, ist Geschmack- und Geruch-los, nach dem Trocknen hart, glänzend und durchscheinend, und gibt ein rothbraunes Pulver. In Wasser ist es unlöslich; aber löslich in Weingeist und Aether. Wird die Lösung verdunstet, und der Rückstand bei 100° getrocknet, so löst er sich nicht mehr vollständig in Weingeist oder Aether auf. Der unlösliche Theil ist dunkelbraun, fast schwarz, und in Wasser, Weingeist, Aether und Säure unlöslich. *De Jongh* fand das lösliche und unlösliche Gaduin zusammengesetzt aus:

Lösliches	*Gaduin.*	Gefunden.	*Unlösliches Gaduin.*		Gefunden.
35 At. C	68,896	68,456	C_{39}	65,774	65,43
23 „ H	7,521	7,506	H_{26}	7,285	7,04
9 „ O	23,583	24,038	O_{12}	26,941	27,53
	100,000	100,000.		100,000	100,00.

Die Formel für das Gaduin ist: $C_{35}\ H_{22}\ O_8 + H\ O$ und das Wasser kann durch 1 At. Basis vertreten werden.

Das lösliche Gaduin brennt mit stark russender Flamme, dabei wird im Anfang der Geruch nach Essigsäure, und später der des Thrans beobachtet. In verdünnter Säure ist es nicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gelinder Wärme mit Blut-rother Farbe gelöst; aus der Lösung wird es durch Wasser wieder niedergeschlagen. Alkalien nehmen es mit rothgelber Farbe auf. Von Chlor wird es gebleicht.

Wird das unlösliche Gaduin bei 140° getrocknet, so entweichen saure Dämpfe, und der zurückgebliebene Theil soll wieder lösliches Gaduin darstellen.

Den Leberthran fand *De Jongh* zusammengesetzt aus:

	1.	2.	3.
Oelsäure mit Gaduin und zwei nicht untersuchten Stoffen	69,785	71,757	74,033
Margarinsäure	16,145	15,421	11,757
Oelsüss	9,711	9,073	10,177
Buttersäure	0,158	—	—
Essigsäure	0,125	—	0,045

	1.	2.	3.
Gallensäure { Fellinsäure, Cholinsäure, Bilifellinsäure Bilifulvin, etwas Fett und einige unbestimmte Stoffe }	1,175	0,507	0,306
Einem in Weingeist löslichen Stoff	0,038	0,013	—
Einem in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Stoff	0,005	0,002	0,001
Jod	0,029	0,040	0,037
Chlor und ein wenig Brom	0,084	0,158	0,148
Phosphorsäure	0,053	0,087	0,091
Schwefelsäure	0,010	0,085	0,071
Phosphor	0,007	0,011	0,021
Kalk	0,081	0,167	0,151
Bittererde	0,004	0,012	—
Natron	0,018	0,068	0,055
Verlust	2,569	2,603	3,00

Zu 1 diente Ol. jec. fuscum, zu 2 subfuscum, und zu 3 flavum.

Girardin und *Preissier* untersuchten den Leberthran von Raja clavatta und batis. Sie fanden in einem Liter 0,18 Gram Jodkalium (Erdm. und March. Journal 26; 399).

Excremente.

Harn und Darmexcremente.

§. 620. *Harn.* Durch den Harn werden hauptsächlich diejenigen Stoffe aus dem Blute entfernt, welche für den Lebensprozess untauglich geworden sind. Derselbe enthält als Hauptbestandtheile: Harnstoff, Harnsäure, Urinsäure, phosphorsaures Natron, Kochsalz, überhaupt Salze, die durch den Harn aus dem Körper entleert werden. Derselbe ist daher eine sehr gemischte Flüssigkeit, dessen Bestandtheilsverhältniss sehr grossen Veränderungen unterworfen ist. Der Harnstoff und die Harnsäure gehören zu den Stickstoff-reichsten organischen Verbindungen, und es kann mit Bestimmtheit angenommen werden, dass der Stickstoff der zersetzten Stickstoff-haltigen Nahrungsmittel fast allein nur durch den Harn in Gestalt von Harnstoff und Harnsäure wieder aus dem Körper entfernt wird. Die Zusammensetzung des Harns ist bei dem Harnstoff und der Harnsäure, welche erst später abgehandelt werden können, angegeben.

Ueber die Zusammensetzung der Allantoïschen Flüssigkeit siehe *Allantoïn.*

§. 621. *Darmexcremente; Koth.* Die Excremente enthalten alle Theile der Nahrung, welche während des Verdauungsprozesses nicht resorbirt werden, und desshalb als unverdaulich zu betrachten sind, so wie diejenigen Theile, welche aus dem Körper in den Darm entleert, und nicht mehr aufgenommen werden; daher findet man in den Excre-

menten ausser dem Darmschleim, auch stets die Bestandtheile der Galle. Während dem Durchgang durch die Därme findet ein theilweiser Fäulnissprozess statt, bei welchem stets Gase zum Theil auf Kosten des Sauerstoffs die Luft, welcher mit den Speisen in den Magen gelangt, gebildet werden. Die Gase, welche sich in dem Dünndarme, im Blinddarm, dem Colon etc. vorfinden, sind: Kohlensäure-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Kohlenwasserstoffgas etc. Was die festen Bestandtheile der Excremente anbetrifft, so sind dieselbe nach der Nahrung sehr verschieden, und auch ihre Quantität ist von denselben abhängig. Bei vegetabilischer Kost, besonders nach dem Genusse Kraut-artiger Gewächse, sind die Stuhlausleerungen reichlicher, als bei animalischer, indem bei der letztern, wenn sie nicht in zu reichlichem Masse genossen werden, fast alles absorbirbar ist. *Berzelius* untersuchte Menschenexcremente nach reichlichem Genusse hart gebackenen Brodes und animalischer Nahrung. Dieselben reagirten weder sauer noch alkalisch, und bestanden aus:

Wasser			75,3
In Wasser lösliche Theile	Galle	0,9	5,7
	Albumin	0,9	
	Extractivstoff	2,7	
	Salze	1,2 *)	
Extrahirtem unlöslichem Rückstand von den Speisen			7,0
Im Darmkanal hinzugekommenen Stoffen: Schleim, Gallensäure, Fett, eigenthümliche thierische Materie			14,0
			100,0.

*) Drei Unzen frische Excremente hinterliessen 15,5 Gramm Asche, welche aus:

Kohlensaurem Natron	3,5	Gramm
Chlornatrium	4,0	„
Schwefelsaurem Natron	2,0	„
Phosphorsaurer Bittererde	2,0	„
Phosphorsaurem Kalk	4,0	„

bestanden.

Enderlin fand in 100 Theilen Menschenkothasche:

Kochsalz und schwefelsaures Alkali	1,367
Phosphorsaures Natron (2 Na O + Ph O_5)	2,633
Phosphorsauren Kalk, Phosphorsaure Bittererde	80,372
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,090
Schwefelsaure Kalkerde	4,530
Kieselerde	7,940
	98,932.

(Annal der Pharmaz. 49; 338.)

Die Produkte des Athmungsprozesses.

§. 622. *Theorie des Athmens.* Ein grosser Theil der durch die Lebensfunktionen verbrauchten und zersetzten Nahrungsstoffe wird durch den Athmungsprozess im oxydirten Zustande als Kohlensäure und Wasser entfernt. Unter den über denselben aufgestellten Hypothesen und Theorien entspricht die folgende von *Lagrange* den vorliegenden Beobachtungen am besten: Ein Theil des Sauerstoffs der eingeathmeten Luft bildet in den Lungen mit dem aus dem rechten Herzen kommenden venösen Blute, mit welchem sich die Lymphe und der Chylus vereinigt haben, eine lose chemische Verbindung, verwandelt dasselbe in arterielles, welches in das linke Herz zurückgeht, und von da durch die Contractibilität desselben in den Arterien nach allen Theilen des Körpers getrieben wird. In den Capillargefässen, in denen der Stoffwechsel statt findet, bildet der mit dem Blute (d. h. mit dem Fibrin und Hämatin) verbundene Sauerstoff (§§. 475, 486, 502, 512) mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs des verbrauchten Materials (nach *Liebig* hauptsächlich der Stickstoff-freien Verbindungen) Kohlensäure und Wasser. Die Kohlensäure vereinigt sich mit dem Blute und verwandelt dasselbe in venöses. Die Theile des Blutes, welche unverändert geblieben, so wie die durch die chemischen Umsetzungen für den Lebensprozess untauglich gewordenen Stoffe werden von den letzten Verzweigungen der Venen aufgenommen; dieselben vereinigen sich zu Stämmen, und führen das venöse Blut nach stattgefundener Vereinigung mit Chylus und Lymphe wieder in das Herz zurück. In der Lunge geht das venöse Blut wieder in arterielles über, indem sich die Kohlensäure, welche ausgeathmet wird, gegen Sauerstoff austauscht. Die übrigen für den Lebensprozess untauglich gewordenen Stoffe, wie Harnstoff etc., werden aus dem arteriellen und venösen Blute durch die Drüsen und zum Theil durch die Leber entfernt. Demnach ist das arterielle Blut eine lose Verbindung mit Sauerstoff und das venöse eine gleiche mit Kohlensäure (§. 502); und auf gleiche Weise, wie feuchtes kohlensaures Eisenoxydul an der Luft in Eisenoxydhydrat unter Entwicklung von Kohlensäure übergeht, verwandelt sich venöses Blut unter Abscheidung von Kohlensäure in arterielles.

§. 623. *Quantität des durch den Athmungsprozess ausgeschiedenen Kohlenstoffs.* Ueber die Quantität des Kohlenstoffs, welcher in bestimmten Zeitmomenten in Gestalt als Kohlensäure durch den Athmungsprozess aus dem Körper entfernt wird, haben *Lavoisier* und *Seguin*, *H. Davy*, *Allen* und *Pepys*, *Despretz*, *Dulong*, *Scharling*, *Andral* und *Gavarett*, *Valentin* und *Brunner* zahlreiche Versuche angestellt. Die erhaltenen Resultate können aber schon aus dem Grunde nicht mit einander übereinstimmen, weil die Entwicklung der Kohlensäure nach dem Alter, dem Temperament und Geschlechte etc. verschieden sein muss. Auch geht aus den Versuchen von *Scharling*, *Andral* und *Gavarett*, und *Valentin* und *Brunner*, welche als die genauesten angesehen werden können, hervor, dass während 24 Stunden ein und dieselbe

Person nicht zu jeder Zeit gleichviel Kohlensäure ausathmet. So ist nach *Scharling* die Kohlensäurebildung nach dem Essen und starker Bewegung grösser als längere Zeit nach der Verdauung und im ruhigen Zustande; auch während des Schlafes entwickelt sich durchschnittlich $^1/_5$ weniger als im Wachen. Nach *Andral* und *Gavarett* nimmt die Kohlensäurebildung bei Männern bis zum 45. Jahr zu, und nach den gleichen Beobachtern athmen Frauen weniger Kohlensäure aus, als Männer. Sie fanden ferner eine Vermehrung der Kohlensäurebildung bei Frauen bis zur Zeit der Menstruation; sie bleibt sich dann gleich bis zum Verschwinden derselben, wonach wieder Zunahme erfolgt; auch im schwangern Zustande fanden sie dieselbe vergrössert. Die Resultate von *Scharling* sind im Mittel von ungefähr 60 Versuchen folgende:

Geschlecht.	Alter.	Gewicht in Pfunden.	Kohlenstoff in 24 Stunden in Gramm.	Kohlenstoff in 1 Stunde in Gramm.
Mann	35	131	216,3	9,01
„	16	115	220,7	9,22
„	28	164	236,3	9,84
„	9	44	131,2	5,46
Frau	19	111	163,5	6,78
„	10	46	79,1	3,30

Andral und *Gavarett* fanden im Durchschnitt, dass in einer Stunde ein erwachsener Mann mittlerer Grösse 10,5 Gramm, Frauen 6,5 bis 7 Gramm, und im schwangern Zustande 7,5 bis 8,5 Gramm Kohlenstoff ausathmen. Versuche, welche *Valentin* und *Brunner* an sich anstellten, ergaben 8,9 bis 11 Gramm Kohlenstoff auf die Stunde.

§. 624. *Verhältniss der ausgeathmeten Kohlensäure zum verbrauchten Sauerstoff.* Die Versuche von *Valentin* und *Brunner* haben die frühern Angaben von *Davy*, *Desprets* und *Dulong* bestätigt, dass das Volumen Kohlensäure nicht ganz dem verschwundenen Sauerstoff proportional ist; dagegen scheint, den Versuchen von *Desprets* entgegen, das Stickstoffgas unverändert zu bleiben.

Valentin und *Brunner* fanden, dass im Mittel angenommen werden kann, dass für 1 Vol. Sauerstoffgas, welches verschwindet, 0,9157 Vol. Kohlensäuregas gebildet werden. Da nun 1 Vol. Kohlensäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält, so muss ungefähr $^1/_{10}$ Vol. des letztern zur Oxydation des Wasserstoffs der organischen Substanz verwandt werden.

§. 625. *Thierische Wärme.* Dass die thierische Wärme hauptsächlich durch die Oxydation der organischen Stoffe vermittelst des Sauerstoffs der eingeathmeten Luft hervorgebracht wird, lässt sich nicht bezweifeln. Ob aber die Wärme allein, wie schon *Lavoisier* und *Laplace* vermutheten, von der Bildung der Kohlensäure und des Wassers abhängig sei, oder ob der Einfluss der Nerven, wie aus den Versuchen

von *Brodie*, *Chopat*, *Dulong*, *Despretz* und andern hervorzugehen scheint, Theil an derselben hat, ist eine Streitfrage, welche noch nicht als entschieden angesehen werden kann (§. 194).

Nach den Versuchen von *Dulong* wird durch den Athmungsprozess durchschnittlich $^3/_4$ der thierischen Wärme erzeugt, und ein ähnliches Resultat haben auch die von *Despretz* ergeben. *Liebig* hat jedoch aus den Versuchen von *Dulong* und *Despretz* zu beweisen gesucht, dass die Quantität der Wärme-Einheiten, welche bei der Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs entwickelt werden, von den genannten Physikern zu gering angenommen wurde, und dass für 1 Gewichtstheil Kohlenstoff statt 7270 Wärme-Einheiten 8558, so wie für 1 Gewichtstheil Wasserstoff statt 21375 Wärme-Einheiten 34792 gesetzt werden müssen. Werden die Resultate von *Dulong* und *Despretz* nach den genannten Zahlen corrigirt, so reicht nach *Liebig*, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, die Wärme, welche durch die Bildung der Kohlensäure und des Wassers frei wird, hin zur Erklärung der thierischen Wärme (man vergl. §. 194).

1. 100 W. E.	2. Dulong.	3. Liebig.	4. 100 W. E.	5. Despretz.	6. Liebig.
Katze	92,9	94,9	Kaninchen	90,4	107,48
dito	68,8	90,1	dito	85,8	101,74
dito	71,5	91,7	6 junge dito	82,1	98,71
dito	75,8	98,6	Kaninchen	86,7	101,78
dito	73,6	95,7	Meerschwein	88,8	104,45
Hund	72,8	94,6	dito	88,9	104,53
dito	80,2	104,7	Hund	80,8	98,16
dito	79,2	130,0	dito	74,1	90,31
Wannenwehr	71,5	97,2	dito jung	74,5	91,30
dito	78,9	104,1	Katze	80,6	96,81
Meerschwein	69,4	83,6	Taube	78,8	93,10
dito jung	74,9	90,2	Hund	79,2	94,52
dito alt	80,0	95,5	Hahn	79,7	94,43
Kaninchen	75,5	91,1	dito virginischer	77,0	95,41
dito jung	83,3	101,8	Eule	74,6	88,5
dito alt	74,5	95,4	Elster	75,4	89,20
Taube	78,7	95,9			

In 1 und 4 ist angenommen, dass das Thier 100 Wärme-Einheiten abgibt; in 2 und 5 sind die Wärme-Einheiten angegeben, welche sich in derselben Zeit aus der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser berechnen. In 4 und 6 finden sich die Correctionen der Resultate in 2 und 5 von *Dulong* und *Despretz* nach *Liebig's* Berechnungen (Annal. der Pharmaz. 53; 74).

*Ueber die Veränderungen, welche die Nahrungsstoffe im lebenden thierischen Körper erleiden *).*

§. 626. *Nahrungsstoffe.* Die Stoffe, welche nöthig sind, um die durch die Lebensthätigkeit unbrauchbar gewordenen Verbindungen zu ersetzen, werden *Nahrungsstoffe* im allgemeinsten Sinne genannt. Auf die Frage, welche Verbindungen gehören zu den Nahrungsmitteln gibt die Natur die bestimmteste Antwort. Die Milch ist zur ersten Ernährung bestimmt; alle Bestandtheile, welche daher die Milch enthält, müssen in ihrer Gesammtheit als die eigentlichen Nahrungsstoffe angesehen werden. Die Milch enthält nun organische und unorganische Bestandtheile, und die erstern sind theils Stickstoff-frei, wie Milchzucker und Fett, theils Stickstoff-haltig, wie Caseïn. Die unorganischen Bestandtheile sind Kochsalz, phosphorsaurer Kalk etc. (§. 465). Vielfache Versuche, namentlich von *Gmelin* und *Tiedemann* haben ausser Zweifel gesetzt, dass *eine* der genannten Verbindungen allein zur vollständigen Ernährung nicht hinreicht, sondern dass sie nur in *der* Mischung, in welcher sie in der Milch vorkommen, wirkliche Nahrungsmittel sind, weil eine Verbindung allein nicht alle Theile des thierischen Organismus zu ersetzen vermag.

§. 627. Der Milchzucker gehört zu der Klasse der Stickstoff-freien organischen Verbindungen, welche unter Mitwirkung von Diastase und verdünnten Säuren in Traubenzucker übergehen, welche aber auch unter andern Verhältnissen in Milchsäure sich umwandeln (§. 182).

Sämmtliche Verbindungen dieser Klasse, mit Ausnahme der incrustirten Holzfaser, welche nur durch concentrirte Säuren ihre Cohärenz verliert, haben desshalb in physiologischer Beziehung dieselbe Bedeutung. Das Gleiche gilt auch für die Proteïnverbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, zu welchen das Caseïn gehört.

Die organischen Nahrungsmittel für den Menschen und die höhern Thiere zerfallen demnach:

1) in *Stickstoff-freie:* Stärke, Inulin, Gummi, Pflanzenschleim, Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker, Pektin, Fett;

2) in *Stickstoff-haltige:* Legumin, Pflanzenleim, Pflanzenalbumin, Caseïn, Thieralbumin, Fibrin, Oxyproteïn etc.

Zu den letztern müssen ferner noch Leim und Chondrin gerechnet werden.

In den Pflanzen finden sich die Stickstoff-freien Nahrungsmittel stets gemeinschaftlich mit den Stickstoff-haltigen vor, so in den Samen der Getreide: Amylum mit Kleber, in den meisten Früchten: Fruchtzucker mit Albumin, in vielen Wurzeln: Rohrzucker und Pektin mit Kleber

*) Bei den betreffenden Verbindungen habe ich gesucht, das Material für die chemische Thierphysiologie in den Hauptbeziehungen zu geben. Die chemische Physiologie selbst aber liegt nicht im Plane des Werkes, wesshalb ich mich nur auf wenige Andeutungen beschränke.

oder Eiweiss, in den Oel-gebenden Samen und Früchten: Fett mit Proteïnverbindungen etc. Auch sind die unorganischen Bestandtheile, welche in den genannten Nahrungsmitteln vorkommen, die gleichen, die sich in der Milch und im thierischen Körper wie in den Knochen etc. vorfinden (§§. 409 u. 481).

Viele Nahrungsstoffe werden, bevor sie dem Menschen zur Ernährung dienen, verschiedenen Operationen unterworfen. Der Zweck derselben ist verschieden; sie sollen zum Theil die Speisen in einen leicht verdaulichern Zustand überführen (z. B. Verwandlung der unlöslichen Stärke in Dextrin und Zucker, des Fibrins in Oxyproteïn, der Leim- und Chondrin-gebenden Gewebe in Leim und Chondrin etc.), zum Theil denselben einen angenehmen Geschmack ertheilen. Sehr oft werden denselben noch Gewürze zugesetzt, welche als Reizmittel zu betrachten sind, indem sie eine grössere Absonderung des Magensaftes bewirken, was besonders bei schwer verdaulichen Speisen von Wichtigkeit ist.

§. 628. *Verdauung.* Da die Ernährung des thierischen Körpers aus dem Blute erfolgt, daher demselben in jedem Momente ein Theil seiner nährenden Bestandtheile entzogen wird, und es dafür Stoffe aufnimmt, welche zur Ernährung untauglich sind, so müssen dem Blute, wenn die Ernährung ohne Störung von statten gehen soll, die verbrauchten Theile wieder ersetzt, und die zur Ernährung nicht mehr dienlichen Stoffe entzogen werden. Die Nahrungsstoffe müssen daher, wenn sie zur Ernährung dienen sollen, zuvor ins Blut übergehen, oder vielmehr selbst zu Blut werden. Diese Ueberführung erfolgt nach und nach durch den Akt der Verdauung, welche in dem Momente beginnt, in dem die Speisen mit Speichel gemengt in den Magen gelangen, und ihr Ende erreicht, wenn die Blut-ähnlicher gewordenen Stoffe sich ins Blut ergiessen. Die Hauptbestandtheile des Bluts sind Proteïnverbindungen, und vorzüglich Albumin, und ausser Fett, können in demselben Stickstoff-freie Verbindungen durch Reagentien meistens nicht nachgewiesen werden. Es ist die Aufgabe der chemischen Thierphysiologie, die Veränderungen zu erforschen, welche die Nahrungsstoffe nach und nach erleiden, bis sie zur Aufnahme in die Blutmasse tauglich sind. Dieselben kommen im Magen mit dem sauren Magensafte in Berührung, werden von demselben theilweise gelöst, und gelangen als *Speisebrei* oder *Chymus* in das Duodenum, in welchem die Vermischung mit dem pankreatischen Safte, der alkalischen Galle und dem Darmschleim erfolgt. Auf dem Wege durch den Dünndarm werden die löslich gewordenen Theile nebst Fett durch Imbibition mittelst den Darmzotten aufgesaugt; das Ganze sammelt sich in den Chylusgefässen, und bildet den Chylus. Derselbe geht durch verschiedene Drüsen, wird stets Albumin- oder Blut-artiger, vermischt sich mit der zurückkehrenden stark alkalischen Lymphe, und gelangt zuletzt in das venöse Blut. Diejenigen Theile der Nahrungsstoffe, welche nicht auf dem Wege durch die Gedärme, wegen ihrer Unlöslichkeit, aufgenommen werden,

vereinigen sich mit den Absonderungsprodukten (einem Theil der Galle, Schleim etc.) in einem mehr oder weniger zersetzten (fauligen) Zustande und werden als Koth aus dem Körper entfernt.

§. 629. Während der Verdauung werden die Stickstoff-haltigen Nahrungsmittel nach und nach in den aufgelösten Zustand übergeführt. Diess erfolgt theilweise im Magen durch die freie Säure und das Pepsin des Magensaftes (§. 561), und in den Gedärmen durch die alkalische Galle, dem pankreatischen Safte und dem Darmschleim, wodurch zugleich die saure Reaction des Chymus aufgehoben wird; denn es ist eine gemeinschaftliche Eigenschaft sämmtlicher Proteïnverbindungen, sowohl von verdünnten Säuren als Basen aufgelöst zu werden, und in der Auflösung im Allgemeinen die Verhältnisse des Albumins zu zeigen.

Mit weniger Wahrscheinlichkeit lassen sich die Umwandlungen angeben, welche die Stickstoff-freien Nahrungsmittel während der Verdauung erleiden. Im Magen gehen sie wahrscheinlich sämmtlich in Dextrin und Traubenzucker über. Aber obgleich die Stickstoff-freien Nahrungsmittel in der Regel in grössern Quantitäten genossen werden, als die Stickstoff-haltigen, so können sie doch weder im Chylus noch im Blute mit Bestimmtheit erkannt werden, was um so auffallender erscheint, weil, wenn nach den Versuchen von *Bernard* und *Barreswil* und *Kersting* gelöster Traubenzucker in die vena jugularis injicirt wird, derselbe sich sowohl im Blute als im Harn nachweisen lässt, was aber nicht der Fall ist, wenn der Zucker auf dem Wege der Verdauung ins Blut gelangt. *Bouchardat* und *Sandras* fanden zwar, dass bei Hunden, welche mehrere Tage mit Rohrzucker gefüttert wurden, sich in der ganzen Länge des Darmkanals, theils Rohrzucker, theils Traubenzucker, theils Milchsäure nachweisen lasse; und ebenso in der Galle, im Chylus und im Blute. Traubenzucker hingegen soll im Blute nicht mehr aufgefunden werden können, weil derselbe, aber nicht der Rohrzucker, unter Mitwirkung des alkalischen Blutes durch den eingeathmeten Sauerstoff in Kohlensäure übergeführt werde. Diese Versuche sind jedoch nicht viel beweisend, indem bei mehrtägigem Genuss von Zucker die normale Verdauung jedenfalls eine Störung erleidet. *Berzelius*, *Lehmann* u. a. nehmen an, dass die Stickstoff-freien Nahrungsmittel sich in Milchsäure umwandeln, was aber von *Liebig* widersprochen wird. Immerhin spricht das rasche Verschwinden dieser Stoffe im Blute, mögen sie zuvor in Traubenzucker oder Milchsäure übergeführt werden, für die Ansicht *Liebig's*, dass sie nämlich besonders für den Oxydationsprozess und dadurch zur Erwärmung des Körpers verwandt werden (S. 40).

Auch Leim und Chondrin sind im Blute noch nicht aufgefunden worden, obgleich dieselben gewöhnliche Nahrungsmittel sind. (Sollten vielleicht Leim und Zucker sich zu Albumin vereinigen?)

Gänzlich unbekannt sind die Vorgänge bei der eigentlichen Ernährung oder beim Stoffwechsel. Ob die Leim- und Chondrin-gebenden Gewebe durch Oxydation der Proteïnverbindungen oder durch

einen weitern Zersetzungsprozess gebildet werden, ist zur Zeit noch nicht ermittelt, und ich verweise auf das in §§. 14, 192, 432, S. 604 Note und S. 616 Note Gesagte. Die Spielerei mit Formeln hat wohl in *Valentin's* Physiologie des Menschen den Culminationspunkt erreicht.

Anhang zu den allgemeinen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs.

Zusatz zur Holzfaser, Cellulose §. 269. Von den Physiologen wurde bis jetzt angenommen, dass die Zellenmembran der Pflanzenzellen eine Stickstoff-freie Verbindung (Cellulose) sei, während die der Thierzellen stets Stickstoff enthalte. Diese Unterscheidung kann, wenigstens bei den niedrigsten Arten des Thierreichs, nach den neuesten Untersuchungen von *C. Schmidt* *), nicht mehr angenommen werden. Schon §. 13 ist mitgetheilt, dass Infusionsthierchen aus Kohlensäure-haltigem Wasser unter Mitwirkung des Sonnenlichts Sauerstoff entwickeln. *Schmidt* untersuchte die daselbst erwähnte Frustulia salina, und fand, dass nach Behandlung derselben mit Aether und verdünnter Kalilauge ein Stickstoff-freier Körper in bedeutender Menge zurückbleibt, welcher aus: C 46,10 H 6,63 O 47,18 besteht. Das gleiche Resultat erhielten *Rochleder* und *Heldt* für die Zellenmembran der Flechten (S. 344). 100 Theile Frustulia bestehen nach *Heldt* aus:

Kieselpanzer	45,10
Fett (Eierstock ?)	15,77
Proteïn	15,12
Zellenstoff (Schleimhülle)	24,01

Die gleiche Beobachtung machte *Schmidt* auch bei der Ascidien. Er untersuchte Ascidia mammillaris, indem er den ganzen fleischigen Sack successive mit Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien extrahirte, und fand die zurückgebliebenen Zellen unveränderlich in Salpetersäure, Salz- und Essigsäure und in der concentrirtesten Kalilauge. Die Analyse gab: C 45,38 H 6,47 O 48,15.

Zusatz zu den Muskeln §. 481. Die Muskelelemente der Wirbelthiere bestehen aus quergestreiften Primitivbündeln und glatten Fasern. Die Gliederthiere haben nur quergestreifte und die Molusken nur glatte Bündel. *Schmidt* (l. c. 18) untersuchte beide und fand sie gleich zusammengesetzt. Er präparirte die gestreiften Brustmuskeln des

---

*) In dessen so eben erschienenen Schrift: Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere. Braunschweig bei Vieweg 1845. 65.

Maikäfers (Melolontha vulg.) und die Muskeln der Hinterleibs segmente des Flusskrebses (Astacus fluviat.), so wie die glatten Schliessmuskeln von Anodonta cygnea, und fand sie nach der Behandlung mit Weingeist und Aether, zusammengesetzt aus:

	Melolontha.		*Astacus.*		*Anodonta.*		
C	52,35	52,08	52,14	52,39	52,40	52,50	
H	7,20	7,14	7,10	7,18	7,34	7,26	$= N_5\ C_{40}\ H_{30}\ O_{15}$.
O	25,25	25,44	25,54	24,99	25,03		$= N\ C_8\ H_6\ O_3$.
N	15,20	15,34	15,22	15,44	15,33		= N 15,21 C 52,22 H 6,52.
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Die Zusammensetzung nähert sich der des Oxyproteïns (S. 572) und des arteriellen Fibrins (S. 552 Note).

Chitin.

Hautgewebe der Insekten. Nach den Leim- und Chondrin-gebenden Geweben §. 535 einzurücken.

$N\ C_{17}\ H_{14}\ O_{11}$.

100 Theile: N 6,42 C 46,83 H 6,42 O 40,33.

Das Chitin ist die Horn-artige Substanz der Gliederthiere. Es wurde zuerst von *Odier*, dann von *Lassaigne* (Erdm. Journal 29; 323) und zuletzt von *C. Schmidt* (l. c. 32) untersucht. Es wird erhalten, wenn die Flügeldecken und Panzer der Käfer, der Brustpanzer des Flusskrebses, des Hummers, die Spinnen etc. nach einander mit Wasser, Weingeist, Aether und mässig concentrirter Kalilauge ausgezogen werden. Das Chitin, erhalten aus den Flügeldecken des Maikäfers, ist nach *Schmidt* farblos und durchscheinend. Wird es mit *Wasser* in einer verschlossenen Metallröhre auf 280° erhitzt, so wird es braun und brüchig, aber das Wasser enthält keine Spur gelöst. Bei der *trockenen Destillation* gibt es Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und brenzliche Oele, als Rückstand bleibt eine Kohle, welche noch genau die Form der Käfer hat. Von *concentrirter Salz- und Salpetersäure* wird es ohne Farbenänderung gelöst. Mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen, quillt es auf und zerfliesst ohne Farbenänderung; nach einiger Zeit aber färbt sich die Lösung und nimmt einen stechenden Geruch nach *Essigsäure* an. Von *concentrirter Kalilauge* wird es selbst bei einer Temperatur von 210° nicht aufgelöst.

Schmidt analysirte die Flügeldecken des Maikäfers für sich 1, und die ganzen Panzer 2; ferner die Panzer von Astacus fluviat 3 (Krebs), die Scheeren von Astacus marinus 4, Panzer, Scheeren und Fusspaare von Squilla mantis 5, und erhielt für die organische Substanz nach der angegebenen Reinigung folgende Resultate:

	1.	2.		3.	4.		5.
C	46,69	46,70	46,80	46,74	46,48	46,64	46,54
H	6,69	6,54	6,63	6,64	6,43	6,53	6,77
O	40,89	40,41	40,09	40,03	40,55	·	39,90
N	6,33	6,36	6,48	6,59	6,54		6,79
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Das Chitin enthält die Elemente der Holzfaser und des Ammoniaks, oder was dasselbe ist, die Elemente des Wassers und Ammoniaks + Kohle. Ebenso erhält man die Zusammensetzung desselben, wenn zu der Zusammensetzung der Muskelfaser die Zusammensetzung der indifferenten Stickstoff-freien Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff wie im Wasser enthielten, gerechnet wird.

	17 At.	Kohle	C_{17}
+ {	11 „	Wasser	$H_{11}\ O_{11}$
	1 „	Ammoniak	$N\ H_3$
=	1 „	Chitin	$N\ C_{17}\ H_{14}\ O_{11}$.

und

		Muskelfaser	$N\ C_8\ H_6\ O_3$ (s. oben)
+ {	9 „	Kohle	C_9
	8 „	Wasser	$H_8\ O_8$
=	1 „	Chitin	$N\ C_{17}\ H_{14}\ O_{11}$.

Zweite Abtheilung.

Die speziellen Verbindungen der Pflanzen und Thiere.

§. 630. Die Pflanzen, und (nur weniger zahlreich) die Thiere, enthalten eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche in Beziehung auf ihre Verbreitung nicht zu den allgemeinen Bestandtheilen des Pflanzen- und Thierreichs gerechnet werden können, aber insofern mit den bereits abgehandelten übereinkommen, als sie ein grosses Atomgewicht besitzen, leicht in minder complexe Stoffe zerfallen, und desshalb als Verbindungen höherer Ordnung erscheinen, deren nähere Bestandtheile bis jetzt nicht ermittelt sind. Während aber die allgemeinen, sowohl Stickstoff-freien, als Stickstoff-haltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere in der Elementarzusammensetzung wenig oder gar nicht von einander abweichen, und in einander übergehen, weil diese Umwandlungen nur auf Formveränderungen beruhen (§§. 268 u. 481), finden wir bei Betrachtung dieser speziellen Verbindungen keine Uebereinstimmung weder in ihrer Zusammensetzung, noch in ihren Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten. Sie stehen daher auch in ganz andern Beziehungen zu dem thierischen Organismus; die meisten üben, wenn sie in das Blut gelangen, eine eigenthümliche Wirkung auf denselben aus, und werden desshalb öfters in der Heilkunde angewandt. Ebenso unterscheiden sich diese speziellen Verbindungen in ihren physicalischen Eigenschaften von den allgemeinen. Einige besitzen einen stark zusammenziehenden, andere einen auffallend bittern Geschmack; viele sind ausgezeichnet durch ihre Farbe, oder durch die Eigenschaft, unter Aufnahme von Sauerstoff oft gleichzeitig mit den Bestandtheilen des Ammoniaks in gefärbte Verbindungen überzugehen; die meisten jedoch sind farblos und krystallisationsfähig. In Beziehung auf die Verbreitung in den

Pflanzen reihen sich einige an die allgemeinen Stoffe an; die meisten jedoch sind auf einzelne Pflanzen und Pflanzentheile beschränkt.

§. 631. In den chemischen Verhältnissen zeigen die speziellen Verbindungen ebenfalls bedeutende Verschiedenheiten. Viele sind indifferent, und verbinden sich weder mit Säuren noch Basen. Die meisten hingegen besitzen mehr oder weniger saure Eigenschaften, und gehören ohne Zweifel in die Klasse der gepaarten organischen Säuren (§. 40), von denen aber weder Paarling noch Säuren bekannt sind, wie überhaupt die chemischen Verhältnisse der meisten speziellen Verbindungen noch zu erforschen sind. Aus diesem Grunde ist eine chemische Klassifikation derselben noch nicht möglich, und es finden sich in dieser Abtheilung Verbindungen zusammengestellt, die bei gründlicher Untersuchung jedenfalls eine andere Stelle einnehmen müssen, und von denen mehrere vielleicht jetzt schon an einem andern Orte hätte beschrieben werden sollen.

§. 632. In Berücksichtigung ihrer physikalischen Verhältnisse lassen sich die speziellen Bestandtheile des Pflanzen- und Thierreichs eintheilen:

1) in *Gerbstoffe oder Gerbsäuren;*
2) in *Bitterstoffe*, welche wieder in *Stickstoff-freie* u. *Stickstoff-haltige* zerfallen und
3) in *Farbstoffe* und *Verbindungen*, welche unter gewissen Bedingungen in *Farbstoffe* übergehen; dieselben sind ebenfalls entweder *Stickstoff-frei* oder *Stickstoff-haltig*.

I.

Gerbstoffe oder Gerbsäuren und deren Zersetzungsprodukte.

§. 633. In sehr vielen Pflanzen, namentlich in perennirenden, finden sich chemische Verbindungen vor, welche einen starken zusammenziehenden Geschmack besitzen, mit den meisten Metalloxyden unlösliche Verbindungen bilden, aus ihren Auflösungen durch Mineralsäuren gefällt werden, Leim und Proteïn aus ihren Lösungen präcipitiren, und wegen ihrer Eigenschaft, mit der thierischen Haut das Leder zu bilden, den gemeinschaftlichen Namen *Gerbstoffe*, oder auch wegen ihrer sauren Reaction *Gerbsäuren* erhalten haben. Da die Eisenoxydsalze mit

einigen Gerbsäuren schwarzblaue, und mit andern grüne Niederschläge bilden, so unterscheiden einige Chemiker: *Eisen-bläuenden Gerbstoff* und *Eisen-grünenden Gerbstoff (L. Gmelin).* Nach den Versuchen von *Geiger* und später von *Cavallius* sind aber die Reactionen mit Eisen nicht entscheidend. So geben nach letzterm Eisen-grünende Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd ebenfalls schwarzblaue Fällungen; er fand ferner, dass durch Alkalien oder Säuren die blauen Niederschläge in grüne, und die grünen in blaue umgewandelt werden können (man vergleiche §. 639). Viel bestimmter unterscheiden sich die Gerbstoffe nach den Versuchen von *Stenhouse*, durch die Zersetzungsprodukte, in welche sie unter gleichen Umständen zerfallen. So verwandelt sich der Gerbstoff der Galläpfel an der Luft in Gallussäure, und bei der trockenen Destillation in Brenzgallussäure, während der Gerbstoff der Eichenrinde bei gleicher Behandlung keine Spur von Brenzgallussäure gibt. Der Galläpfelgerbstoff bringt mit Brechweinstein einen Niederschlag, der Catechugerbstoff keinen hervor etc. Die Anzahl der Gerbstoffe ist wahrscheinlich sehr gross, jedoch sind bis jetzt nur wenige genau untersucht.

Galläpfelgerbstoff.

Galläpfelgerbsäure. Acidum Gallocitannicum. Tannin. Tanninsäure.

$C_{18} H_8 O_{12} = C_{18} H_7 O_{11} + HO$ (?).

Atomgewicht: H = 1.106. O = 100.2650.

100 Theile: C 50,94 H 3,77 O 45,29. C = 16.

" " C 51,18 H 4,17 O 44,64.. C = 6,13 *).

*) Der Gerbstoff wurde von *Berzelius*, *Pelouze* und *Liebig* analysirt. Ihre Resultate sind: C = 6,13.

	Berzelius.		*Pelouze.*				*Liebig.*
C	52,69	52,49	51,77	51,56	51,20	51,72	52,506
H	3,86	3,79	3,98	4,37	4,29	4,17	4,124
O	43,45	43,72	44,25	44,07	44,51	44,11	43,370
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000.

Nach *Berzelius* und *Pelouze* verliert der Gerbstoff in Verbindung mit den Basen kein Wasser, wenigstens enthält nach *Pelouze* das neutrale Bleisalz bei 120° getrocknet die Gerbsäure in obiger Zusammensetzung. *Liebig* stellte eine Bleiverbindung dar, indem er die Gerbstofflösung in eine im Ueberschuss angewandte heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd brachte, welche bei 120° getrocknet 3 At. Bleioxyd auf $C_{18} H_5 O_9$ enthielt. *Liebig* betrachtet daher den Gerbstoff als eine 3basische Säure, welche 3 At. chemisch gebundenes Wasser enthalte. Die Formel für den Gerbstoff wäre demnach

Berzelius: Pogg. Annal. 10; 257, und Lehrbuch 6; 210.
Cadet: Annal. de chimie et de phys. 4; 405.
Pelouze: Annal. der Pharmaz. 10; 145, und Erdm. und March. Journal 2; 301.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 10; 172, und 29; 100.
Robiquet: Annal de chimie et de phys. 44; 385.
Wackenroder: Erdm. und March. Journal 24; 28, und 29; 26. Archiv für Pharmaz. 27; 257, und 28; 35.
Larocque: Erdm. und March. Journal 24; 34.
Stenhouse: Annal. der Pharmaz. 45; 1, und Phil. Mag. 22; 417, und 23; 331.
Guibourt: Revue scientif 9; 32.
Heumann: Buchner's Repertorium 31; 324.
Büchner: Annal. der Pharmaz. 53; 357.
Barreswil: Erdm. und March. Journal 30; 379.

§. 634. *Vorkommen.* Der Galläpfelgerbstoff wurde bis auf die neueste Zeit als sehr verbreitet im Pflanzenreiche angenommen, indem alle Gerbstoffe, welche die Eisenoxydsalze mit schwarzblauer Farbe fällen, als mit demselben identisch betrachtet wurden. Solche Gerbstoffe finden sich in dem ganzen Geschlecht Quercus, wesshalb ihn auch *Berzelius* Eichengerbstoff oder Eichengerbsäure genannt hat. Er findet sich ferner nach *Wahlenberg* in sehr vielen perennirenden Pflanzen, und in allen Theilen derselben, so in den perennirenden Wurzeln von Tormentilla erecta, Geum urbanum und rivale, Polygonum Bistorta, Lythrum Salicaria etc., in dem Blauholz, im Sumach, worunter die kleineren Zweige von Rhus coriaria verstanden werden, in der Rinde der Buche, Esche, Kastanie, Rosskastanie, in den Blättern von Quercus Robur, von Arbutus uva Ursi, in den Hülsen der Linsen, in den Blättern von Rosen und Granaten, überhaupt in einer grossen Anzahl zusammenziehend schmeckender Pflanzen und Pflanzentheilen.

Stenhouse hat aber durch Versuche ausser Zweifel gesetzt, dass eine grosse Anzahl von Gerbstoffen existiren, die die Eigenschaft besitzen, mit dem Eisenoxyd schwarze Verbindungen zu bilden, dass sie aber dennoch als verschiedene Stoffe zu

---

$C_{18}\,H_5\,O_9 + 3\,HO$. Ob jedoch aus dieser Verbindung wieder unveränderter Gerbstoff durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann, hat *Liebig* nicht untersucht. Die Formel von *Liebig* hat auch *Büchner* angenommen. Wahrscheinlich jedoch enthält der Gerbstoff 1 Atom chemisch gebundenes Wasser, seine Formel ist dann: $C_{18}\,H_7\,O_{11} + HO$, und diese passt mit Ausnahme des *Liebig*'schen Bleisalzes für alle Verbindungen des Gerbstoffs.

betrachten sind, und namentlich überzeugte er sich, dass der Gerbstoff der Galläpfel als eine besondere Art zu betrachten ist, welcher sich von dem Gerbstoff der Eichenrinde und den übrigen Gerbstoffen wesentlich dadurch unterscheidet, dass er 1) durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Gallussäure und in zwei schwarze Körper verwandelt wird, von denen sich nur der eine in kochendem Weingeist löst, und 2) bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure gibt, welche Eigenschaften den übrigen Gerbstoffen nicht zukommen *). Der Gerbstoff im Sumach ist wahrscheinlich mit dem Galläpfelgerbstoff identisch, oder steht demselben sehr nahe. Der Galläpfelgerbstoff wurde besonders von *Pelouze*, und in neuester Zeit von *Büchner* genau untersucht.

§. 635. *Darstellung.* 1) Die beste und einfachste Methode zur Darstellung des reinen Gerbstoffs (ich werde mich im Folgenden der Kürze wegen nur des Namens Gerbstoff oder Gerbsäure für Galläpfelgerbstoff oder Galläpfelgerbsäure bedienen), ist folgende von *Pelouze:* In einem langen, schmalen Trichter, welcher auf einer Flasche steht, und oben mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, wird, nachdem die Spitze des Trichters mit etwas Baumwolle lose verschlossen, feines, und schwach zusammengedrücktes Galläpfelpulver gebracht. Der übrige leere Raum des Trichters wird mit gewöhnlichem Aether angefüllt, der Apparat verschlossen und einige Zeit stehen gelassen. In der Flasche sammelt sich nach und nach eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit an. Die untere Syrup-dicke Schicht ist eine concentrirte Lösung des Gerbstoffs in Wasser nebst etwas Weingeist und Aether; die obere ist Aether, in welchem eine kleine Menge Gerbstoff und Gallussäure gelöst ist. Beide Schichten werden getrennt, die untere einigemal mit reinem Aether ausgewaschen, und dann unter der Glocke der Luftpumpe neben

*) Gibt ein Gerbstoff, welcher nicht Galläpfelgerbstoff ist, Brenzgallussäure, so rührt diess von vorhandener Gallussäure her, welche sich oft in grosser Menge in Pflanzen vorfindet, welche keinen Galläpfelgerbstoff enthalten. Wird eine solche, mit Gallussäure vermischte Gerbstofflösung mit essigsaurem Bleioxyd präcipitirt, der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockniss verdunstet, so bleibt nach dem Auflösen des Rückstandes in wenig Wasser, die Gallussäure ungelöst zurück, und wird nun die Lösung verdunstet, und der Rückstand der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich keine Spur von Pyrogallussäure. Man sehe auch Darstellung der Gallussäure 3.

Schwefelsäure vollständig verdunstet. Es entwickeln sich Aether- und Wasserdämpfe, die Masse nimmt bedeutend an Volumen zu, und es bleibt eine weisse, kaum gelblich gefärbte, stark glänzende Substanz zurück, welche reiner Gerbstoff ist.

Nach *Pelouze* ist unter allen Bestandtheilen, welche in den Galläpfeln enthalten sind, der Gerbstoff am leichtesten in Wasser löslich. Wird daher reiner Gerbstoff mit Wasser-haltigem Aether zusammengebracht, so entzieht er demselben das Wasser, und bildet eine Syrupdicke Flüssigkeit, über welcher der reine Aether steht. Das Gleiche erfolgt, wenn Galläpfelpulver mit Wasser-haltigem Aether übergossen wird; der Gerbstoff nimmt das Wasser auf, und da die übrigen Körper kein Wasser zur Auflösung finden, und in Aether unlöslich sind, so wird bloss eine Gerbstofflösung gewonnen, während die übrigen Stoffe zurückbleiben. Wird das Galläpfelpulver mit ganz reinem und Wasserfreiem Aether behandelt, so bilden sich die zwei Schichten nicht. Der Gerbstoff verbindet sich zwar nach den Versuchen von *Guibourt* mit dem Wasser-freien Aether; er bildet aber mit demselben ein dickes Magma, welches von dem Pulver nicht abfliessen kann. Wasser-haltiger Aether verändert diesen Zustand nicht, woraus zu folgen scheint, dass Wasser allein das Abfliessen der Lösung nicht bedingen könne. Nach *Guibourt* ist eine kleine Quantität Weingeist eine nothwendige Bedingung, um das Ganze in den flüssigen Zustand zu bringen, und nach ihm ist ein Gemenge von 20 Theilen reinem Aether und 1 Theil Weingeist von 69 Prozent das beste Lösungsmittel für die Gerbsäure aus den Galläpfeln. Die erhaltene Gerbsäure enthält nach *Guibourt* noch ungefähr 1 Prozent fremder Stoffe, nämlich Gallussäure, Ellagsäure, etwas Blattgrün und ein flüchtiges Oel. Sie kann durch Auflösen in einem Gemenge von 2 Theilen Weingeist und 1 Theil Aether gereinigt werden.

Nach *Dominé* (Journal de pharmac. 1844. 1; 231) ist der Weingeist unwesentlich bei der Darstellung des Gerbstoffs. Er lässt das Galläpfelpulver einige Tage im Keller stehen; rührt es sodann in einem weithalsigen Glase, welches Luft-dicht verschlossen werden kann, mit gewöhnlichem Aether zu einem Brei an, presst denselben nach 24 Stunden aus, und verdunstet die Flüssigkeit auf flachen Schüsseln. Dieser Gerbstoff ist aber nicht rein.

Geiger und *Liebig* wenden statt des Verdrängungsapparats die Real'sche Presse an. Man erhält eine gleichförmige Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Wasser sich in 2 Schichten trennt, wovon die untere den Gerbstoff gelöst enthält *).

---

*) Wird das mit Wasser- und Weingeist-haltigem Aether ausgezogene Galläpfelpulver mit Weingeist extrahirt, so entsteht eine dunkelgelbe Lösung; wird dieselbe mit dem gleichen Volumen Aether gemischt, so bildet sich ein geringer, glänzender, gelber Niederschlag, welcher nach *Guibourt* aus krystallisirter Ellagsäure und aus einer formlosen, gelben Masse besteht,

2) Eine warme und concentrirte Galläpfelinfusion wird mit ein wenig stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, und sogleich umgerührt, wodurch ein geringer Niederschlag entsteht. Hierauf wird filtrirt und nach und nach concentrirte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten so lange zugesetzt, als noch die gefällte weisse und flockige unreine Verbindung von Schwefelsäure und Gerbstoff nach einiger Zeit zu einer gelben, Harz-ähnlichen Masse zusammenbackt. Wenn der Niederschlag nach einer Stunde nicht mehr zusammenbackt, wird die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen, und nun vollständig der Gerbstoff durch Schwefelsäure ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, dann zwischen Löschpapier so lange gepresst, als dasselbe noch feucht wird, und hierauf in reinem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit kohlensaurem Bleioxyd im Ueberschuss so lange digerirt, bis ihr sämmtliche Schwefelsäure entzogen ist. Hierauf wird abermals filtrirt, und das Filtrat am besten im Luft-leeren Raume über Schwefelsäure verdunstet (*Berzelius*).

Der Gerbstoff kann auch erhalten werden, wenn die Galläpfelinfusion mit Metallsalzen (Blei-, Kupfer- oder Antimonsalzen) gefällt, und die erhaltenen Niederschläge durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Der erhaltene Gerbstoff ist jedoch nicht rein, indem zugleich noch andere Stoffe mit dem Gerbstoff niederfallen.

§. 636. *Eigenschaften.* Der reine Gerbstoff ist Farb- und Geruch-los, schmeckt im höchsten Grade zusammenziehend und ist sehr leicht in Wasser löslich. Er besitzt keine Spur krystallinischer Bildung. Verdampft ein Tropfen einer frisch bereiteten wässerigen Lösung, so bleibt ein farbloser, durchsichtiger Fleck einer vollkommen amorphen Substanz zurück. Der Fleck erscheint sehr rissig, ähnlich einem Spinnengewebe. Wird die

---

welche er *Acide Luteogallique* genannt hat. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, und wird nur unter Mitwirkung der übrigen Stoffe vom Weingeist aufgenommen. Wird der genannte Niederschlag in kaustischem Kali gelöst, und die Lösung an der Luft stehen gelassen, so wird Kohlensäure aufgenommen, und das ellagsaure Kali gefällt. Hierauf wird filtrirt und die *Acide Luteogallique* durch Salzsäure präcipitirt. Nach *Guibourt* enthalten 100 Theile Galläpfel: Gerbstoff 65,0, Gallussäure 2,0, Ellagsäure und gelbe Säure 2,0, Blattgrün und flüchtiges Oel 0,7, braunes Alkoholextract 2,5, Gummi 2,5, Stärke 2,0, Pflanzenfaser 10,5, Zucker, Albumin, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, gallussaures Kali, gallussaure Kalkerde, kleesaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde zusammen 1,3 und Wasser 11,5 Theile.

Verdampfung auf einer Glastafel durch Wärme beschleunigt, so sammelt sich im Centrum der Scheibe der Gerbstoff gewöhnlich in grösserer Menge an, und bildet einen Hügel, welcher stark rissig und gelblich gefärbt ist *(Wackenroder)*. Auch in Weingeist und Aether ist er löslich, aber um so weniger, je Wasser-freier dieselben sind. Die ätherische Lösung ist farblos, und hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten den Gerbstoff als farblose, gesprungene und durchsichtige Masse zurück. Wird der Gerbstoff mit Aether übergossen, so backt er zusammen und lässt meistens einen gefärbten Rückstand, der sich nicht vollständig in Wasser löst *(Berzelius)*. Die Haupteigenschaft des Gerbstoffs besteht darin, dass er von der thierischen Haut sehr begierig aufgenommen wird. Ist der Gerbstoff ganz rein, so wird er durch enthaarte Haut, oder durch ein Stück Blase nach einiger Zeit vollständig der wässerigen Lösung entzogen. Ist er hingegen mit Gallussäure verunreinigt, so bleibt diese in der Auflösung zurück, und kann durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen sehr leicht erkannt werden. In flüchtigen und fetten Oelen ist der Gerbstoff unlöslich.

§. 637. *Zersetzungen.* 1) Wird die Gerbsäure, am besten in einem Oelbade, auf 210 bis 215⁰ erhitzt, so zerfällt sie in Brenzgallussäure und Kohlensäure

3 At. Gerbstoff $C_{54}H_{24}O_{36}$ =	8 At.	Brenzgallussäure	$C_{48}\ H_{24}\ O_{24}$
	6 „	Kohlensäure	$C_{6}\ O_{12}$
			$C_{54}\ H_{24}\ O_{36}$.

und wird dieselbe einer Temperatur von 250⁰ ausgesetzt, so liefert sie Melangallussäure, Wasser und Kohlensäure *(Pelouze)*.

3 At. Gerbstoff $C_{54}H_{24}O_{36}$ =	4 At.	Melangallussäure	$C_{48}\ H_{16}\ O_{16}$
	8 „	Wasser	$H_{8}\ O_{8}$
	6 „	Kohlensäure	$C_{6}\ O_{12}$
			$C_{54}\ H_{24}\ O_{36}$.

Es versteht sich von selbst, dass die Melangallussäure aus der bei 215⁰ gebildeten Brenzgallussäure entsteht. Selbst beim vorsichtigsten Erhitzen bildet sich neben der Brenzgallussäure stets Melangallussäure, und es ist kaum möglich, die Zersetzung so zu leiten, dass nicht noch andere brenzliche Produkte gebildet werden.

Wird der Gerbstoff in einer Knie-förmig gebogenen Glasröhre gelinde über einer Oellampe erhitzt, so bläht er sich stark auf; dabei entweicht nur Kohlensäure, aber weder Wasser noch Brenzgallussäure in merklicher Menge. Die schaumige

Masse wird beim Erkalten theilweise klar, erscheint dann durchsichtig, gelblich, rissig und spröde. Beim weitern Erhitzen entweicht Brenzgallussäure; sie schwärzt sich, bläht sich auf, mit Hinterlassung von Melangallussäure (*Wackenroder*).

2) *Verwandlung des Gerbstoffs in Gallussäure.* a. Dass in den Galläpfeln eine Stickstoff-haltige Substanz enthalten ist, welche, wenn sie in Ferment übergegangen, den Gerbstoff in Gallussäure überzuführen vermag, ist bereits §. 184 angegeben worden. *Larocque* stellte hierüber folgende Versuche an:

1) Eine Flasche wurde mit einem Gemisch von 10 Gramm durch Aether ausgezogenen Galläpfel, 15 Gr. Gerbstoff und 123 Gr. Wasser ganz ausgefüllt, dann Luft-dicht verschlossen und einen Monat lang einer Temperatur von 6—10° ausgesetzt. Nach dieser Zeit war der Gerbstoff vollständig in Gallussäure übergegangen, ohne dass eine Spur von Schimmel oder von Gas gebildet wurde. (Ausser Gallussäure müssen, wenn keine Luft hinzukommt und keine Kohlensäure gebildet wird, noch andere Produkte gebildet werden.)

2) 5 Gr. Gerbstoff, 10 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel und 110 Gr. destillirtes Wasser wurden 4 Wochen lang in einer mit einem durchlöcherten Papier bedeckten Flasche stehen gelassen. Es war der Gerbstoff vollständig in Gallussäure verwandelt.

3) Dieselbe Quantität Gerbstoffe, ohne Zusatz von extrahirten Galläpfeln, unter sonst gleichen Bedingungen wie bei 2, 4 Wochen lang dem Einfluss der Luft ausgesetzt, war nur zum Theil in Gallussäure übergegangen.

Dass der die Bildung der Gallussäure veranlassende Stoff eine in Wasser lösliche Substanz ist, ergibt sich aus folgenden Versuchen von *Larocque*:

1) 20 Gr. gepulverte Galläpfel wurden mit 110 Gr. Wasser extrahirt. Nach einigen Wochen war der aufgelöste Gerbstoff vollständig in Gallussäure übergegangen.

Wird ein filtrirter Galläpfelauszug längere Zeit stehen gelassen, so entsteht gleichzeitig mit der Gallussäure ein gelblich-weisses Pulver, welches die Eigenschaften der Bierhefe zeigt (§. 184).

3) Wird ein filtrirter Galläpfelauszug dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so scheidet sich bald Gallussäure aus. In einem geschlossenen Gefässe entsteht jedoch keine Gallussäure. Wahrscheinlich bewirkt das Ferment, welches sich bei der Berührung mit der Luft ausscheidet, die Bildung der Gallussäure.

4) Auch Bierhefe verwandelt den Gerbstoff in Gallussäure.

Zu ähnlichem Resultate, wie *Larocque*, kam schon früher *Robiquet*. Derselbe fand, dass wenn dieselben Galläpfel mehrmalen nach einander mit Wasser extrahirt, und jeder Auszug für sich in einem verschlossenen und damit gefüllten Gefässe aufbewahrt wird, der erste, welcher

am meisten Gerbstoff enthält, keine Veränderung erleidet, während die spätern, je nach ihrer Verdünnung, mehr oder weniger Gallussäure, auch bei ganz abgehaltener Luft liefern. *Robiquet* schloss hieraus, dass wenn die Galläpfel nur mit wenig Wasser ausgezogen werden, sich hauptsächlich nur Gerbstoff auflöse, dass aber bei Anwendung von mehr Wasser zugleich noch andere Stoffe aufgenommen werden, deren Anwesenheit die Bildung der Gallussäure bedinge.

Da ein concentrirter Galläpfelauszug in verschlossenen Gefässen sich nicht in Gallussäure verwandelt, das mit Wasser angefeuchtete Galläpfelpulver aber sehr bald bei Zutritt der Luft schimmelt, und bei dem Verwesungsprozess der Gerbstoff schnell in Gallussäure übergeht, so nimmt *Liebig* an (Annal. der Pharmaz. 39; 99), dass die höchst fein vertheilte verwesende Holzfaser es sei, welche in den befeuchteten Galläpfeln den darin enthaltenen Gerbstoff so rasch in Gallussäure überführe.

b. Wird eine reine Lösung von Gerbstoff mit der Luft in Berührung gelassen, so verliert sie nach einiger Zeit ihre Durchsichtigkeit, und es setzt sich eine krystallinische, schwarzgrau gefärbte Substanz ab, welche Gallussäure ist. Wird die Auflösung des Gerbstoffs in einer graduirten Glasröhre über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so wird während der Bildung der Gallussäure keine Volumensverminderung beobachtet, nach einiger Zeit aber ist an die Stelle des Sauerstoffs Kohlensäure getreten. In demselben Verhältniss, als die Bildung der Kohlensäure zunimmt, entstehen in der Flüssigkeit farblose Nadeln von Gallussäure. Der Sauerstoff, welcher aufgenommen wird, wird folglich allein nur zur Bildung von Kohlensäure verwandt (*Pelouze* §. 213). Ausser Gallussäure entsteht auch noch Ellagsäure $C_7 H_2 O_4 + HO = C_7 H_4 O_5$. Jedoch wird eine Gerbstofflösung nie vollständig in Gallussäure verwandelt. Selbst nach 8 Monaten fand *Robiquet* nur die Hälfte in Gallussäure übergeführt.

Wird eine Auflösung von 2 Theilen Gerbstoff in 98 Theilen Wasser 12 Stunden lang bei Zutritt der Luft gekocht, und von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt, so erleidet der Gerbstoff keine Veränderung. Wird diese Lösung 7 Monate lang in einer damit halb gefüllten und gut verkorkten Flasche aufbewahrt, so bilden sich kaum Spuren von Gallussäure (*Wackenroder*).

Enthält eine 8 Stunden lang *gekochte* Lösung nur $^2/_3$ % Gerbstoff, so besitzt die Auflösung nach 7 Monaten, mit Papier lose bedeckt, eine schwarzbraune Farbe, und zugleich bildet sich ein starker Niederschlag. Die Lösung enthält kein Gerbstoff mehr, sondern er war in Gallussäure und Huminsäure verwandelt. *Wackenroder* vermuthet, dass während

des Kochens etwas Ammoniak aus der Luft aufgenommen und dadurch die Bildung der Huminsäure veranlasst wurde. In einer ebenfalls ²/₃ % Gerbstoff enthaltenden, aber vorher nicht gekochten und gleichfalls mit Papier bedeckten Lösung, war der Gerbstoff fast vollständig in Huminsäure verwandelt, und es zeigten sich nur Spuren von Gallussäure.

Eine Auflösung von Gerbstoff in Weingeist, oder in Aether-Weingeist erleidet nach Wackenroder an der Luft keine Veränderung.

c. Wird eine verdünnte Lösung von Gerbstoff mit verdünnter *Schwefelsäure* gefällt, und der Niederschlag einige Minuten in der Flüssigkeit gekocht, oder in Wasser gelöst einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, so bilden sich regelmässige Krystalle von Gallussäure (*Liebig* Annal. der Pharmaz. 29; 100). Das gleiche Resultat erhielt auch *Stenhouse*.

Sumachgerbstoff einen Tag lang mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, geht vollständig in Gallussäure über, welche nur schwach gelb gefärbt ist. Bei Anwendung von concentrirter Säure hingegen haben die Krystalle eine sehr dunkle Farbe; auch wird nur die Hälfte des angewandten Gerbstoffs in Gallussäure verwandelt; die andere Hälfte geht in eine sehr dunkel gefärbte, pulverförmige Substanz, in *Melangerbstoff*, über, welcher, was die äussern Verhältnisse anbetrifft, ganz mit dem Humin übereinkommt.

Auch verdünnte Salzsäure verwandelt den Gerbstoff bei gelinder Wärme vollständig in Gallussäure; bei Anwendung von concentrirter Säure und in der Siedhitze geht ungefähr die Hälfte in *Melangerbstoff* über.

Wird der Gerbstoff mit Schwefelsäure sublimirt, so entweicht Brenzgallussäure (*Stenhouse*).

d. Die Zersetzungen, welche der Gerbstoff erleidet, wenn er unter dem Einflusse der *Alkalien* mit der Luft in Berührung gebracht wird, wurden von *Büchner* erforscht. Wird eine, ohne Anwendung von Wärme, gesättigte Lösung von Gerbstoff in mässig concentrirter Kalilauge in einem geräumigen Gefässe der Luft ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb, dann immer dunkler blutroth, und nach einigen Tagen erscheint sie fast undurchsichtig unter Bildung von Tannoxylsäure und Kohlensäure.

3 At.	Gerbstoff	$C_{54}\ H_{24}\ O_{36}$	=	3 At.	Tannoxylsäure	$C_{45}\ H_{24}\ O_{42}$
+ 24 „	Sauerstoff	O_{24}		9 „	Kohlensäure	$C_{9}\ O_{18}$
		$C_{54}\ H_{24}\ O_{60}$				$C_{54}\ H_{24}\ O_{60}$.

Wird die dunkelgefärbte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so findet zuerst eine Entwicklung von Kohlensäure statt, indem die Tannoxylsäure in Kohlensäure und Gallussäure zerfällt.

3 At. Tannoxylsäure $C_{45}\,H_{24}\,O_{42}$ = { 6 At. Gallussäure $C_{42}\,H_{24}\,O_{36}$; 3 „ Kohlensäure $C_{9}\quad O_{18}$ } = $C_{45}\,H_{24}\,O_{42}$.

Und wird das Sieden, nachdem die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört, noch fortgesetzt, so wird abermals Sauerstoff absorbirt, und die Gallussäure geht in Kohlensäure und in Tannomelansäure über.

3 At. Gallussäure	$C_{42}\,H_{24}\,O_{36}$	=	2 At. Tannomelansäure	$C_{28}\,H_{12}\,O_{18}$.
+ 22 „ Sauerstoff	O_{22}		14 „ Kohlensäure	$C_{14}\quad O_{28}$
			12 „ Wasser	$H_{12}\,O_{12}$
	$C_{42}\,H_{24}\,O_{58}$			$C_{42}\,H_{24}\,O_{58}$.

Es versteht sich von selbst, dass daher durch Einwirkung vom Kali direct aus dem Gerbstoff Gallussäure erhalten werden kann.

3) Erhitzte concentrirte *Salpetersäure* zersetzt den Gerbstoff unter Bildung von Kleesäure. Kalte Salpetersäure fällt denselben aus der wässerigen Lösung; in kurzer Zeit aber beginnt die Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxydgas; neben Kleesäure wird nach *Berzelius* noch Aepfelsäure gebildet. Sumach-Gerbstoff wird nach *Stenhouse* durch Salpetersäure nicht gefällt, sie verwandelt ihn aber fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydgas in reine Kleesäure.

Wird ein Theil trockener Gerbstoff mit 6 Theilen *Bleisuperoxyd* zusammengerieben, so verbrennt er unter Funkensprühen *(Böttger)*.

Eine Lösung von Gerbstoff mit einer kleinen Menge saurem *chromsaurem Kali* vermischt, gibt sogleich einen braungelben, flockigen, starken Niederschlag, der bei einigem Stehen, oder beim Kochen der Flüssigkeit braunschwarz wird. Bei einem Uebermass von chromsaurem Kali bleibt der Niederschlag stets braungelb. Die Niederschläge lösen sich in verdünnter Salzsäure und nach einiger Zeit in ätzendem Kali *(Wackenroder)*.

4) *Chlor* färbt die Gerbstofflösung vorübergehend purpurroth und dann gelb. Zuletzt tritt vollständige Entfärbung ein, unter Zerstörung des Gerbstoffs *(Berzelius, Wackenroder)*.

5) *Goldlösung* und *salpetersaures Silberoxyd* werden durch Gerbstofflösung unter Entwicklung von Kohlensäure reducirt *(Pfaff)*.

6) Von kalter *concentrirter Schwefelsäure* wird der Gerbstoff mit citronengelber bis braungelber Farbe gelöst. Wird die Auflösung mässig erhitzt, so färbt sie sich dunkelpurpurroth, riecht dann etwas nach schwefliger Säure und gibt beim Vermischen

mit Wasser einen schwarzbraunen, flockigen Niederschlag. Wird die purpurrothe Auflösung stärker erhitzt, so färbt sie sich Pechschwarz und gibt dann mit Wasser einen starken, flockigen, schwarzen Niederschlag von Huminsäure (*Wackenroder*).

§. 638. *Verbindungen des Galläpfelgerbstoffs mit den Säuren. Schwefelsaurer Gerbstoff.* Wird zu verdünnter Schwefelsäure eine Auflösung von reinem Gerbstoff gesetzt, so entsteht, so lange die Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist, ein flockiger, weisser, etwas gelblich gefärbter Niederschlag von Schwefelsäure und Gerbstoff, welcher sich in reinem Wasser mit hellgelber Farbe löst. Wird der Lösung die noch anhängende freie Schwefelsäure durch etwas kohlensaures Bleioxyd entzogen, so besitzt sie einen starken, rein zusammenziehenden, aber nicht sauren Geschmack; Chlorbaryum gibt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Wird die Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine gesprungene, halbdurchscheinende, weissgelbe Masse zurck, die sich nur durch den Mangel an völliger Durchsichtigkeit dem Ansehen nach von dem reinen Gerbstoff unterscheidet. Die Auflösung fällt Leimlösung, und färbt die Eisenoxydsalze dunkelblau (*Berzelius*). Diese Verbindung verwandelt sich im feuchten Zustande in Gallussäure (*Stenhouse*). Der Gerbstoff wird ferner gefällt von *Chlorwasserstoffsäure*, *Phosphorsäure* und *Arseniksäure*. Die Verbindungen, welche entstehen, sind unlöslich in einem Ueberschuss; sie lösen sich aber in reinem Wasser. Die Verbindung des Gerbstoffs mit der Phosphorsäure erfordert, um gefällt zu werden, einen grössern Ueberschuss von freier Säure, als die Verbindungen mit den andern Mineralsäuren (*Berzelius*).

Wird mit Hülfe der Wärme *Boraxsäure* in einer Auflösung von Gerbstoff gelöst, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten zu einer weissen Gallerte, die nach dem Trocknen eine voluminöse, Schnee-weisse Masse bildet, die sich wie Talk anfühlt (*Berzelius*).

Nicht gefällt wird die Gerbstofflösung von *Klee-*, *Milch-*, *Wein-*, *Citronen-*, *Essig-*, *Bernstein-*, *seleniger* und *schwefliger Säure* (*Berzelius*).

§. 639. *Verbindungen des Gerbstoffs mit den Basen. Gerbsaures Kali.* Eine nicht zu concentrirte Lösung von Kali in Weingeist wird in eine weingeistige Gerbstofflösung so lange eingetragen, bis sich auf der Oberfläche bei einem Ueberschuss der Gerbstofflösung rothe Adern bilden (die Lösungen dürfen nicht zu concentrirt angewandt werden, indem sonst eine Harzähnliche, röthlich-braune Masse gebildet wird, welche das Salz ver-

unreinigt. Auch darf aus demselben Grunde die Gerbstofflösung nicht zu der alkalischen gesetzt werden). Es bilden sich weisse, leichte, krystallinische Flocken, welcher zur Entfernung des überschüssigen Gerbstoffs wiederholt mit Weingeist ausgewaschen werden. Das so erhaltene gerbsaure Kali stellt unmittelbar nach dem Auswaschen mit Weingeist ein vollkommen weisses, wenig krystallinisches Pulver dar; beim Trocknen in gelinder Wärme wird es porös, Erd-artig, und ist in Wasser leicht mit grünlicher Farbe löslich. Aus der möglichst concentrirten warmen Lösung scheiden sich beim Erkalten keine Krystalle aus; durch Zusatz von Weingeist aber wird das Salz in Gestalt eines schwach grünlich gefärbten krystallinischen Pulvers gefällt. Wird die wässerige Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so setzt sich nach und nach eine braune, schmierige Materie ab. Das bei 100° getrocknete Salz fand *Büchner* zusammengesetzt aus:

			gefunden.	
54 At. Kohlenstoff	320	45,954	45,645	45,664
22 „ Wasserstoff	22	3,056	3,068	2,986
34 „ Sauerstoff	272	37,855	38,052	38,081
2 „ Kali	94,4	13,135	13,235	13,269
	708,4	100,000	100,000	100,000 *).

$2\,(KO,\ C_{18}H_7O_{11})\,HO + C_{18}H_7O_{11}$ oder:

$2\,KO,\ HO,\ C_{18}H_5O_9 + 2\,(3\,HO,\ C_{18}H_5O_9)$ *(Büchner)*.

Wird zu einer concentrirten *wässerigen* Lösung von Gerbstoff Kalilauge gesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dass der Gerbstoff im Ueberschuss bleibt, so entsteht anfänglich ein weisser, flockiger Niederschlag, der nach und nach grau, zuletzt grünlich und krystallinisch wird. In einem Ueberschuss von concentrirter Lauge löst er sich mit rother Farbe auf.

Wird das gerbsaure Kali in der geringsten Menge kochendem Wasser gelöst, so gesteht die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer weissen, körnigen, gelatinösen Masse, welche nach dem Trocknen weiss und erdig aussieht, und sich an der Luft nicht verändert. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt nicht alkalisch *(Berzelius)*. Auch kohlensaures Kali gibt mit überschüssigem Gerbstoff einen weissen, in überschüssigem Kali löslichen Niederschlag. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich allmälig ein grünes Pulver aus.

*) Der Vergleichung wegen sind bei den berechneten und gefundenen Resultaten die gleichen Atomgewichte beibehalten worden.

Gerbsaures Natron. Das gerbsaure Natron wird nach *Büchner* wie die Kaliverbindung erhalten; dieselbe wird im Wasserbade vollkommen ausgetrocknet. Es erscheint dann als eine leichte, poröse, erdige, schwach-gelblich gefärbte Masse, welche zerrieben ein vollständig weisses Pulver liefert. Wird dasselbe mit wenig Wasser übergossen, so klebt es zu einer Gummi-ähnlichen Masse zusammen; beim Erhitzen bleibt die Flüssigkeit trüb, und erst nach Zusatz einer grossen Menge Wasser erfolgt eine vollständige, jedoch braun gefärbte Lösung von zusammenziehendem Geschmack, welche während des Erkaltens trübe und milchig wird. Die möglichst concentrirte wässerige Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten über Schwefelsäure das Salz in Form einer braunen Haut von Glimmer-artigem Ansehen. *Büchner* fand das gerbsaure Natron bei 100° getrocknet, zusammengesetzt aus:

				gefunden.		
90 At. Kohlenstoff	540	47,469	47,408	46,784	47,625
36 „ Wasserstoff	36	3,098	3,333	3,134	3,411
56 „ Sauerstoff	448	38,644	38,527	40,105	37,971
4 „ Natron	124,8	10,789	10,732	10,977	10,963
	1148,8	100,000	100,000	100,000	100,000.

$4\,(NaO,\ C_{18}H_7O_{11}) + HO,\ C_{18}H_7O_{11}$ oder:

$4\,(NaO,\ 2\,HO,\ C_{18}H_5O_9) + 3\,HO,\ C_{18}H_5O_9$ *(Büchner).*

Nach *Berzelius* ist das gerbsaure Natron, welches durch Sättigen einer wässerigen Gerbstofflösung erhalten wird, in Wasser sehr leicht löslich, und die Lösung hinterlässt nach der freiwilligen Verdunstung eine grünlich-graugelbe, halbkrystallinische Masse, an deren Rändern sich deutliche, grüne Krystallblätter bilden. Wird dieselbe mit wenig kaltem Wasser behandelt, so löst sich ein Theil auf, und es bleibt ein der Kaliverbindung ähnliches Salz zurück. Wird dieses in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so scheidet es sich als weisses, vollkommen neutrales Pulver aus. Das in kaltem Wasser auflösliche krystallinische Salz ist in Weingeist unlöslich und schmilzt in demselben beim Erhitzen; es reagirt schwach alkalisch und fällt die Leimlösung nicht, selbst nicht nach Zusatz einer Säure.

Gerbsaures Ammoniak. Dieses Salz wird nach *Büchner* erhalten, wenn in eine Auflösung der Gerbsäure in *absolutem* Weingeist Ammoniakgas geleitet wird. Das gerbsaure Ammoniak scheidet sich in feinen weissen Flocken aus (bei zu grosser Concentration wird es als eine Harz-artige Materie erhalten).

Wird Wasser-haltiger Weingeist angewandt, so scheidet sich die Verbindung in Oeltropfen aus. Es besteht nach *Büchner* aus:

				gefunden.	
36 At.	Kohlenstoff	216	51,521	51,742	52,000
17 „	Wasserstoff	17	3,972	4,483	4,460
22 „	Sauerstoff	176	41,193	40,640	40,019
1 „	Stickstoff	14	3,314	3,134	3,521
		423	100,000	100,000	100,000.

$NH_2, C_{18} H_7 O_{10} + HO, C_{18} H_7 O_{11}$ oder:

$NH, O, C_{18} H_5 O_9 + 3 HO, C_{18} H_5 O_9$ *(Büchner)*.

Diese Ammoniakverbindung ist wahrscheinlich eine Amidverbindung, welche sich in der Wasser-freien Weingeistlösung bildet.

Nach *Berzelius* gleicht die Ammoniakverbindung, erhalten durch wässerige Lösung, ganz der Kaliverbindung.

Gerbsaurer Baryt. 1) *Neutrale Verbindung.* Eine Auflösung von gerbsaurem Natron wird mit Chlorbaryum versetzt, und der erhaltene weisse, flockige Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet. Leichtes, feines, schwach röthlich gefärbtes Pulver, welches sich in kaltem Wasser sehr schwer, aber etwas leichter in kochendem Wasser löst. Es besteht nach *Büchner* bei 100° getrocknet aus:

				gefunden.
72 At.	Kohlenstoff	432	40,545	40,299
32 „	Wasserstoff	32	2,941	2,809
48 „	Sauerstoff	384	35,365	36,121
3 „	Baryt	229,8	21,149	20,771
		1077,8	100,000	100,000.

$3 (BaO, C_{18} H_7 O_{11}) + HO, C_{18} H_7 O_{11}, 3 aq.$

Wird dieses Salz mit einer zur Sättigung der Base unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure vermischt, so bildet sich nach *Berzelius* saurer gerbsaurer Baryt, welcher sich mit gelber Farbe löst. Die Lösung schmeckt zusammenziehend und hinterlässt nach dem Verdunsten einen Extract-ähnlichen Rückstand. Durch Zusatz von Natron fällt die neutrale Verbindung nieder.

2) *Basische Verbindung.* Frisch gefällter kohlensaurer Baryt wird so lange zu einer kochenden Lösung von Gerbstoff gebracht, als noch Aufbrausen erfolgt. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat stark abgedampft und dann mit absolutem Weingeist vermischt. Es scheidet sich ein vollkommen weisses, leichtes, zartes Pulver ab, welches mit Weingeist ausgewaschen und

getrocknet wird. Es besitzt dann eine braune Farbe und besteht bei 100° getrocknet nach *Büchner* aus:

				gefunden.
54 At.	Kohlenstoff	324	34,818	34,365
24 „	Wasserstoff	24	2,526	2,271
36 „	Sauerstoff	288	30,369	31,141
4 „	Baryt	305,6	32,287	32,333
		941,6	100,000	100,000.

$4\ BaO + 3\ (C_{18}\ H_7\ O_{11})$, 3 aq.

Gerbsaurer Kalk. Kalkhydrat im Ueberschuss schlägt nach *Berzelius* den Gerbstoff fast vollständig aus seiner Auflösung unter Bildung eines basischen Salzes nieder. Wird die ausgewaschene Verbindung mit so viel Kleesäure versetzt, als nöthig ist, um den überschüssigen Kalk zu sättigen, so löst sich neutraler gerbsaurer Kalk mit gelber Farbe auf. Nach dem Abdampfen bleibt eine durchsichtige, gelbbraune, sowohl in Wasser als wässerigem Weingeist lösliche Verbindung zurück. Wird eine Auflösung von gerbsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser wieder löst.

Gerbsaure Bittererde. Eine Gerbstofflösung mit Bittererdehydrat digerirt, gibt eine schwer lösliche basische Verbindung.

Mit den *Erden* bildet der Gerbstoff neutrale und saure, etwas lösliche Verbindungen. Gallertartige *Thonerde* mit einer Auflösung von Gerbstoff geschüttelt, absorbirt dieselbe und bildet eine unlösliche Verbindung.

Die meisten *schweren Metallsalze* werden durch Gerbstofflösung gefällt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Gerbsäure mit dem Metalloxyd. Zugleich verbindet sich ein anderer Theil des Gerbstoffs mit der abgeschiedenen Säure.

Gerbsaures Eisenoxydul. Reine Eisenoxydulsalze geben in verdünnter Lösung mit Gerbstofflösung keinen Niederschlag. Sind aber die Auflösungen beider concentrirt, so entsteht ein weisses, gelatinöses Präcipitat.

Gerbsaures Eisenoxydoxydul. Wird eine Auflösung von Gerbstoff tropfenweise in eine im Ueberschuss vorhandene Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gebracht, so ensteht keine blaue Färbung, indem das Oxyd durch den Gerbstoff zu Oxydul reducirt und derselbe gänzlich zersetzt wird. Wird jedoch der Gerbstoff in grösserer Menge hinzugefügt, so entsteht ein schwarzblauer Niederschlag, welcher aus Gerbstoff und aus *Eisenoxyd* und *Eisenoxydul* besteht. Derselbe Niederschlag entsteht auch, wenn zu einer Lösung von

schwefelsaurem Eisenoxydul Gerbstoff gesetzt, und die Mischung einige Zeit der Luft ausgesetzt wird (*Barreswil*). Nach *Pelouze* enthält die Verbindung auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Gerbstoff $= Fe_2 O_3, 3 C_{18} H_8 O_{12}$ (?). Wird die schwarze Verbindung mit Wasser gekocht, so wird sie farblos unter Entwicklung von Kohlensäure. Diese schwarze Verbindung ist die eigentliche Tintensubstanz. Wasser, welches nur eine kleine Spur Eisenoxyd enthält, gibt mit einer Gerbstofflösung eine schöne blaue Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Absatz einer dunkeln Substanz, dunkelgrün färbt.

Gerbsaures Bleioxyd. Die *neutrale Verbindung* wird erhalten, wenn in eine Auflösung von Gerbstoff, welche im Ueberschuss zugegen sein muss, eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gebracht, und dem Niederschlag durch kochendes Wasser die überschüssige Gerbsäure entzogen wird. Die Verbindung ist weiss und besteht bei 120° getrocknet aus:

		C = 6,13.		*Pelouze.*	*Berzelius.*
18 At.	Kohlenstoff	110,34	33,88	32,93	
8 „	Wasserstoff	8,00	2,45	2,92	
12 „	Sauerstoff	96,00	29,46	29,88	
1 „	Bleioxyd	111,73	34,26	34,27	34,20
		326,07	100,00	100,00.	

$PbO, C_{18} H_7 O_{11}, HO$. oder: $PbO, 2 HO + C_{18} H_5 O_9 + \frac{1}{2}$ aq. (*Liebig*).

Die *basische Bleiverbindung* wird nach *Liebig* erhalten, wenn eine Lösung von Gerbstoff in eine kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit der Vorsicht gebracht wird, dass ein Theil des letztern im Ueberschuss vorhanden ist, und der erhaltene Niederschlag 1/4 Stunde mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden, gekocht wird. Die Verbindung besitzt eine gelbliche Farbe und besteht bei 100° getrocknet nach *Liebig* aus:

				Liebig.	
18 At.	Kohlenstoff	21,09	20,541		
5 „	Wasserstoff	0,95	1,110		
9 „	Sauerstoff	13,81	12,519		
3 „	Bleioxyd	64,15	63,830	64	64,09
		100,00	100,000.		

Wird eine Auflösung von gerbsaurem Kali mit Bleiessig gefällt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher beim Auswaschen eine grünlich-gelbe Farbe annimmt.

Gerbsaures Antimonoxyd. Wird eine Auflösung von Gerbstoff mit einer Lösung von Brechweinstein vermischt, so entsteht ein

weisser gelatinöser Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd, und in der Auflösung bleibt eine Verbindung von Gerbstoff mit saurem weinsaurem Kali. Das gerbsaure Antimonoxyd entspricht nach *Pelouze* der Formel: $St_2\ O_3 + C_{18}\ H_8\ O_{12}$. Es ist getrocknet weissgrau und pulverförmig, und wird es im feuchten Zustande mit Wasser vermischt, so vertheilt es sich so sehr, dass es mit durchs Filter geht (*Berzelius*).

Durch die Eigenschaft des Galläpfelgerbstoffs, Brechweinstein zu fällen, unterscheidet sich derselbe wesentlich von einigen andern Gerbstoffen, namentlich vom Catechu- und Kinogerbstoff.

§. 640. *Verhalten des Gerbstoffs zur Stärke* s. §. 375.

Verhalten des Gerbstoffs zu Proteïn. Wird zu einer schwach alkalischen Auflösung von Proteïn, oder zu Eiweiss, welches mit Wasser verdünnt ist, eine Lösung von reinem Gerbstoff gesetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss des Gerbstoffs wieder löst. Der Niederschlag ist eine Verbindung von Proteïn mit Gerbstoff, und besteht nach dem Auswaschen und Auspressen zwischen Löschpapier bei 100° getrocknet nach *Mulder* aus:

			gefunden.			
58 At.	Kohlenstoff	54,78	55,15	54,28	54,45	C = 6,13.
38 „	Wasserstoff	5,86	5,56	5,75	5,50	
23 „	Sauerstoff	28,42	28,66		29,18	
5 „	Stickstoff	10,94	10,63		10,87	
		100,00	100,00		100,00.	

oder aus:

1 At. Proteïn	$N_5\ C_{40}\ H_{31}\ O_{12}$
1 „ Wasser-freiem Gerbstoff	$C_{18}\ H_7\ O_{11}$
	$N_5\ C_{58}\ H_{38}\ O_{23}$.

Ebenso, wie das Eiweiss, werden die andern Proteïnverbindungen von dem Gerbstoff gefällt.

Verbindungen des Gerbstoffs mit dem Leim. Wird zu einer Lösung von Leim eine Auflösung von Gerbstoff gesetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher sich zu einer zähen Masse vereinigt. Dieselbe ist im feuchten Zustande weich und elastisch, getrocknet weiss oder grau, undurchsichtig, in Wasser unlöslich und geht nicht in Fäulniss über. 1 Theil Leim in 5000 Theilen Wasser gelöst, kann noch deutlich durch eine Gerbstofflösung erkannt werden.

Nach *Mulder* (Erdm. und March. Journal 17; 337) verbindet sich der Leim mit dem Gerbstoff in mehreren Verhältnissen. Die

aus *gleichen Atomen* bestehende Verbindung wird erhalten, wenn die Leimlösung durch einen *grossen Ueberschuss* von Gerbstoff gefällt wird. Diese Verbindung besteht aus:

					gefunden.	
31	At.	Kohlenstoff	186	52,24	52,34	C = 6,13.
17	„	Wasserstoff	17	4,68	4,83	
16	„	Sauerstoff	128	7,80	34,99	
2	„	Stickstoff	28	35,28	7,84	
			359	100,00	100,00.	

oder:

	1 At.	Leim	$N_2\ C_{13}\ H_{10}\ O_5$
+	1 „	Gerbstoff	$C_{18}\ H_7\ O_{11}$
			$N_2\ C_{31}\ H_{17}\ O_{16}$.

Wird die Gerbstofflösung *nicht im Ueberschuss* zu der Leimlösung gesetzt, so besteht der Niederschlag bei 130° getrocknet nach *Mulder* aus:

					gefunden.
75	At.	Kohlenstoff	450	51,91	51,93
44	„	Wasserstoff	44	4,97	0,06
37	„	Sauerstoff	296	33,50	33,38
6	„	Stickstoff	84	9,62	9,63
			874	100,00	100,00.

oder:

3 At.	Leim	$N_6\ C_{39}\ H_{30}\ O_{15}$
2 „	Gerbstoff	$C_{36}\ H_{14}\ O_{22}$
		$N_6\ C_{75}\ H_{44}\ O_{37}$.

Ferner scheint es nach *Schiebel* auch eine Verbindung zu geben, welche aus 2 At. Leim und 1 At. Gerbstoff besteht.

Die Verbindung *des Gerbstoffs mit den Leim-gebenden Geweben* oder das *Leder* ist später abgehandelt.

Mit den *organischen gepaarten Basen*, wie Chinin etc., gibt der Gerbstoff in Wasser unlösliche Verbindungen.

§. 641. *Valonia-Gerbstoff, Eichenrinde-Gerbstoff, Divi-Divi-Gerbstoff.* Unter *Valonia* wird die *Eichel* von Quercus Aegilops verstanden. *Divi-Divi* oder *Liby-Biby* ist die Schaale einer Hülsenfrucht-artigen Staude, die 20 bis 31 Fuss hoch ist; nach *Balfour:* Caesalpinia Coraria.

Die in den genannten Pflanzen vorkommenden Gerbstoffe schliessen sich dem Galläpfelgerbstoff an, und geben mit Eisenoxydsalzen schwarzblaue Niederschläge. Sie unterscheiden sich aber, wie schon angegeben wurde, dadurch von dem letztern, dass sie weder bei der Sublimation für sich, noch mit Schwefelsäure Pyrogallussäure geben. Ferner bewirken in einer Auflösung von *Valonia-Gerbstoff Schwefelsäure* und

Salzsäure nur einen schwachen gelben Niederschlag. *Eichenrinde-Gerbstoff* gibt mit *Schwefelsäure* einen starken hellrothen und *Divi-Divi-Gerbstoff* einen unbedeutenden dunkelbraunen Niederschlag (*Stenhouse*).

In der Wurzelrinde von *Prunus Malus* scheint nach *Heumann* ebenfalls ein eigenthümlicher Gerbstoff vorzukommen. Wird die Rinde mit Wasser extrahirt, so bringt in der concentrirten Lösung Salzsäure einen gelben Niederschlag hervor. Wird dieser Niederschlag mit ein wenig verdünnter Salzsäure einige Zeit zwischen 80—90° digerirt, so wird er allmälig roth, dann Scharlach-roth und zuletzt Purpur-roth. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt er folgende Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, aber löslich mit carmoisinrother Farbe in Weingeist und Essigsäure. Aus den Lösungen wird er grösstentheils durch Wasser gefällt. Er ist ferner mit rother Farbe löslich in kaustischem Kali, aber unlöslich in Klee-, Wein- und Citronensäure. Die weingeistige Lösung gibt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag.

Tannoxylsäure.

$C_{15}\ H_8\ O_{14}$.

Büchner: Annal. der Pharmaz. 53; 369.

§. 642. *Bildung und Darstellung.* Die Tannoxylsäure bildet sich, wenn eine Lösung von Gerbstoff in verdünnter Kalilauge in einem flachen Gefässe der Luft ausgesetzt wird (§. 637. 2. d). Wird die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, bestehend aus tannoxylsaurem, gerbsaurem und kohlensaurem Bleioxyd, welchem durch mehrmaliges Auskochen und Auswaschen mit *verdünnter* Essigsäure sämmtliches gerbsaures Bleioxyd entzogen wird. (Da das tannoxylsaure Bleioxyd in concentrirter kochender Essigsäure etwas löslich ist, so darf keine concentrirte Essigsäure beim Auskochen angewandt werden.) Wird das zurückgebliebene rothe tannoxylsaure Bleioxyd mit Weingeist und so viel Schwefelsäure digerirt, dass ein Theil desselben unzersetzt bleibt, so wird eine dunkel braunrothe, sauer reagirende Lösung von Tannoxylsäure erhalten, welche nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade als eine rothe, Syrupartige, nicht krystallisirbare Flüssigkeit zurückbleibt, und zu einer sauren braunrothen Materie eintrocknet.

§. 643. *Zersetzung und Verbindung.* Wird die Auflösung der Tannoxylsäure in überschüssigem Kali erhitzt, so zerfällt sie in Tannomelansäure und Kohlensäure (§. 637. 2. d). Das auf die

so eben angegebene Weise dargestellte *tannoxylsaure Bleioxyd* fand *Büchner* bei 100⁰ getrocknet aus:

				gefunden.	
15 At.	Kohlenstoff	90	17,659	17,618	17,567
5 „	Wasserstoff	5	0,961	0,960	0,912
11 „	Sauerstoff	88	16,944	17,797	17,973
3 „	Bleioxyd	335,16	64,436	63,625	63,548
		518,16	100,000	100,000	100,000.

3 Pb O, C_{15} H_5 O_{11}.

Wird angenommen, dass die 3 At. Bleioxyd 3 At. Wasser in der reinen Tannoxylsäure vertreten, so ist ihre Formel: 3 H O + C_{15} H_5 O_{11}.

Gallussäure.

Galläpfelsäure. Acidum gallicum.

Wasserfrei: C_7 H_3 O_5 = C_7 H_2 O_4, H O bei 100⁰ getrocknet.
Atomgewicht: H = 1 . 85. O = 100 . 1062,5.
100 Theile: C 49,94 H 3,53 O 47,06.
Krystallisirt: C_7 H_3 O_5 + aq. = C_7 H_2 O_4, H O + aq.
Atomgewicht: H = 1 . 94. O = 100 . 1175.
100 Theile: C 44,68 H 4,26 O 51,06 *).

*) Die Gallussäure wurde von *Pelouze*, *Liebig*, *Otto*, *Stenhouse* und *Büchner* analysirt. Ihre Resultate sind für die Wasser-freie Säure:

	Pelouze.				Liebig.		
C_7	50,23	50,25	50,10	49,56	49,85	50,26	erhalten aus Gall-
H_3	3,75	3,55	3,64	3,70	3,48	3,58	äpfelgerbstoff.
O_5	46,02	46,20	46,26	46,74	46,62	46,16	C = 6,13.
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

	1.		2.		3.		4.		5.
C	50,12	49,73	49,49	59,87	50,12	49,87	50,04	49,78	49,88
H	3,64	3,76	3,53	3,48	3,72	3,31	3,76	3,73	3,76
O	46,24	46,62	46,98	46,65	46,16	46,42	46,20	46,49	46,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Gallussäure zu den Analysen 1 war aus Sumach, zu 3 aus Divi-Divi, die Gallussäure zu den Analysen 2 war durch Zersetzung von Sumach-Gerbstoff durch verdünnte Schwefelsäure und zu den Analysen 4 durch verdünnte Salzsäure gewonnen (*Stenhouse*). Die von *Büchner* analysirte Säure 5 war nach der 6ten Darstellungsmethode bereitet. 100 Theile krystallisirte Gallussäure verlieren beim Austrocknen bei 100⁰ nach *Pelouze* 9,45 % = 1 At. Wasser.

Scheele: Opuscula 2; 224.
Braconnot: Annal. di chimie 9; 181.
Berzelius: Lehrbuch 6; 231.
Pelouze: Poggend. Annal. 36; 40.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 26; 126.
Otto: ibid.
Robiquet: Journal de pharmac. 1836. Sept.
Wackenroder: Archiv für Pharmaz. 27; 257, und 28; 35. Erdm. und March. Journal 23; 209.
Blei: Archiv für Pharmaz. 26; 169.
Stenhouse: Annal. der Pharmaz. 45; 1.
Büchner: ibid. 53, 175.

§. 644. *Vorkommen und Bildung.* Seitdem *Pelouze* gefunden, dass die Gallussäure durch den Einfluss des Sauerstoffs aus dem Gerbstoff gebildet wird, war die Ansicht von *Scheele*, dem Entdecker der Gallussäure, dass der Gerbstoff eine Verbindung von Gallussäure mit einer unbekannten organischen Substanz sei, wiederlegt. In den Galläpfeln findet sich ungefähr 0,03 Prozent Gallussäure, welche wahrscheinlich nicht ursprünglich in denselben enthalten, sondern erst durch Zersetzung einer entsprechenden Menge Gerbstoff, während des Trocknens gebildet wird. Diess gab zu der Meinung Veranlassung, dass die Gallussäure überhaupt nicht in der Natur vorkomme, sondern stets ein Zersetzungsprodukt des Galläpfelgerbstoffs sei. *Robiquet* fand jedoch Gallussäure in vielen Pflanzen, welche nur wenig Gerbstoff enthalten, und ebenso hat *Stenhouse* gezeigt, dass dieselbe oft in grosser Menge in Pflanzen vorkomme, welche keinen Galläpfelgerbstoff, sondern andere Gerbstoffarten enthalten; er fand dieselbe mit Divi-Divi-Gerbstoff, in geringer Menge mit Valonia-Gerbstoff; sie soll ferner in den Blumen von Arnica montana, in den Samen von Veratrum Sabadilla, in den Wurzeln von Helleborus niger, Veratrum album, Colchicum autumnale, in der Rinde von Strychnos nux vomica etc. enthalten sein.

Nach *Liebig* ist die Gallussäure eine zweibasische Säure $= C_7 H O_3 + 2 H O +$ aq. und *Büchner* ist geneigt, sie für eine dreibasische zu halten. Man sehe die Verbindungen mit Bleioxyd. Wahrscheinlich hat die bei 100° getrocknete Säure noch 1 At. basisches Wasser. Jedenfalls erscheint die Gallussäure als eine Verbindung, aus welcher sehr leicht ein und mehrere Atome Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser austreten, und von welcher dasselbe ebenso leicht wieder, in seine Bestandtheile zerlegt, aufgenommen wird.

Auf welche Weise die Gallussäure aus dem Gerbstoff entsteht, ist §. 637. 2 angegeben.

§. 645. *Darstellung.* 1) 1 Theil Galläpfelpulver wird mit 3 Theilen kaltem Wasser ausgezogen, und der erhaltene Auszug in offenen Gefässen an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt. Die Flüssigkeit fängt bald an zu schimmeln. Ist die Flüssigkeit zur Hälfte verdunstet, so wird sie vom krystallinischen Bodensatz abgegossen, und abermals dem Einfluss der Luft ausgesetzt. Die so erhaltene unreine Gallussäure wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst und durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt *(Scheele)*.

2) Nach *Braconnot* wird Galläpfelpulver mit Wasser befeuchtet, der erhaltene Brei längere Zeit dem Zutritt der Luft bei einer Temperatur von 20—25^0 ausgesetzt, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert. Der Brei wird sodann ausgepresst, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Aus der kochenden Lösung krystallisirt nach dem Erkalten die Gallussäure heraus; sie wird durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt.

3) *Sumach* wird mehrmalen mit Wasser ausgekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung wird der Gerbstoff mit Leim ausgefällt, und die vom Niederschlage getrennte klare Flüssigkeit bis zur Extractdicke verdampft. Der Rückstand wird mit Weingeist extrahirt, von der weingeistigen Lösung der Weingeist vollständig abdestillirt, und der trockene Rückstand mit Aether ausgezogen. Die nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung erhaltene Krystalle von Gallussäure, werden durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt *(Stenhouse)* *).

4) Eine Auflösung von Galläpfelgerbstoff wird mit Schwefelsäure kalt gefällt; der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, dann in kochende mit 2 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure so lange eingetragen, bis keine Lösung mehr erfolgt, und das Ganze noch einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Gallussäure aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Um sie vollkommen weiss zu erhalten, wird die heisse Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; der erhaltene Niederschlag wird in siedendem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus

*) Nach dieser Methode kann überhaupt in den Pflanzen die Gallussäure neben dem Gerbstoff am besten gefunden werden. Die Pflanzen werden mit Wasser extrahirt.

der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt während des Erkaltens die Säure *(Liebig)*.

5) *Stenhouse* digerirt Sumach oder Galläpfelgerbstoff mit 8 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure oder mit verdünnter Salzsäure bei mässiger Wärme. Die Gallussäure wird durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

6) In eine kochende Lösung von 1 Theil reinem Kali in 2 Theilen Wasser wird Galläpfelgerbstoff in kleinen Portionen nach und nach eingetragen, und die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit nach einigem Erkalten mit Essigsäure stark übersättigt und die erstarrte Masse ausgepresst. Dieselbe wird in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Die erhaltene Gallussäure wird zuletzt, um ihr alles Kali zu entziehen, unter Zusatz von etwas Salzsäure in der möglichst geringen Menge kochendem Wasser gelöst, und so oft umkrystallisirt, bis sie ohne Rückstand verbrennt, und alle Salzsäure entfernt ist. Es werden 60 % vom angewandten Gerbstoff Gallussäure erhalten *(Liebig, Link)*. Man vergleiche auch *Büchner*: l. c. 184.

§. 646. *Eigenschaften.* Die reine Gallussäure krystallisirt in langen Seiden-artigen Nadeln, welche schwach säuerlich und zusammenziehend schmecken. Sie ist in 100 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Wasser löslich; in Weingeist ist sie leichter, aber in Aether schwerer löslich. Aus der weingeistigen und ätherischen Lösung wird sie leicht in Krystallen gewonnen. Die Grundform der Gallussäure ist nach *Wackenroder* ein gerades rhombisches Prisma. Die freien, locker zusammengehäuften Krystalle erscheinen unter dem Microscop als Glasglänzende, farblose, durchsichtige, oblonge Tafeln, die an den beiden längern Seiten gleichmässig zugeschärft, an den beiden kürzern gerade abgeschnitten sind. Die Krystalle sind spaltbar nach der Endfläche, also rechtwinklich gegen die Hauptaxe eines geraden rhombischen Prismas. Die Gallussäure fällt nicht die Leimlösung. Die Krystalle verlieren bei 100° ihr Krystallwasser.

Zersetzungen. 1) Zwischen 200 bis 210° schmilzt die Gallussäure, wird bräunlich, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese ist grösstentheils unveränderte Gallussäure; ein Theil ist jedoch zersetzt und in eine braune Substanz verwandelt, welche Leimlösung fällt *(Braconnot)*.

Wird die Gallussäure vorsichtig, am besten in einem Oelbade auf 210—215° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Brenzgallussäure. Am besten gelingt der Versuch, wenn nur

wenig Gallussäure und eine stark geneigte Röhre angewandt werden. Bei grösseren Quantitäten entstehen ausser Melangallussäure noch brenzliche Produkte *(Pelouze)*.

1 At. Gallussäure	=	1 At. Brenzgallussäure	$C_6\ H_3\ O_3$
$C_7\ H_3\ O_5$		1 „ Kohlensäure	$C\ \ O_2$
			$C_7\ H_3\ O_5$.

Wird die Gallussäure auf 240° erhitzt, so zerfällt sie in Melangallussäure, Kohlensäure und Wasser. Brenzgallussäure wird bei dieser Temperatur nicht gebildet.

2 At. Gallussäure	=	1 At. Melangallussäure	$C_{12}\ H_4\ O_4$
$C_{14}\ H_6\ O_{10}$		2 „ Kohlensäure	$C_2\ \ O_4$
		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
			$C_{14}\ H_6\ O_{10}$.

2) In hermetisch verschlossenen Gefässen erleidet die wässerige Gallussäurelösung keine Veränderung. In offenen Gefässen zersetzt sie sich unter Schimmelbildung und Absatz einer braunen Substanz.

Wird eine Auflösung von Gallussäure in reinem Kali an der Luft bis zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure unter Bildung von Tannomelansäure und Wasser (§. 637. 2. d). Wird eine Auflösung von Gallussäure in Ammoniak mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so absorbiren 100 Theile Gallussäure 29 Theile Sauerstoff.

3) *Salpetersäure* verwandelt die Gallussäure in Kleesäure. Von *saurem chromsaurem Kali* wird die Lösung der Gallussäure sogleich braun gefärbt, und allmälig entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit braunschwarz färbt. Salzsäure und ätzende Alkalien lösen den Niederschlag langsam und mit brauner Farbe *(Wackenroder)*. Eine Auflösung von Gallussäure schlägt *Gold* und *Silber* aus ihren Verbindungen metallisch nieder. Gegen *Bleisuperoxyd* verhält sich die Gallussäure wie der Gerbstoff (§. 637. 3).

4) *Chlor* und *Brom* zersetzen die Säure augenblicklich.

5) In *concentrirter Schwefelsäure* wird die Gallussäure mit Purpurfarbe aufgelöst, und durch Zusatz von Wasser wieder unzersetzt gefällt. Wird aber die Lösung vorsichtig auf 140° erhitzt, und die erhaltene Mischung mit Wasser verdünnt, so fallen rothe glänzende Krystalle zu Boden, welche aus $C_7\ H_2\ O_4$ bebestehen und von *Robiquet* Para-Ellagsäure genannt wurden. Diese Säure entsteht aus der Gallussäure durch Verlust von 1 At. Wasser.

6) Eine Lösung der Gallussäure mit einer unzureichenden Menge gelöstem *saurem kohlensaurem Kalk* vermischt, erleidet

auch nach mehrtägigem Stehen keine Veränderung. Wird aber ein Ueberschuss von saurem kohlensaurem Kalk hinzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft zuletzt ganz Indigblau, ohne ihre Klarheit zu verlieren. Erst später entsteht ein geringer blaugrünlicher Niederschlag. Diese blaue Färbung tritt beim Erhitzen sogleich hervor. Weingeist schlägt aus der blauen Lösung einen flockigen, schwarzblauen Körper nieder. Nach langem Kochen entsteht ein bläulich-grüner und später ein schmutzigbrauner Niederschlag von humin- und ulminsaurem Kalk. Selbst eine kleine Spur von Gallussäure erzeugt noch mit saurem kohlensaurem Kalk beim Kochen an der Luft eine blaue Färbung. Wird zu der blauen Flüssigkeit eine Säure gesetzt, so entsteht eine rothe Färbung, aber keine Fällung; die rothe Farbe aber verschwindet nach einiger Zeit. *Wackenroder* nennt diese Säure *Gallerythrosäure.* Die *Reaction* mit saurem kohlensaurem Kalk unterscheidet die Gallussäure auch von dem Gerbstoff, bei welchem keine ähnliche Farbenänderung wahrgenommen wird (man vergl. ferner *Wackenroder* l. c.).

Eine ähnliche Zersetzung bewirkt auch Barytwasser. Im Anfang entsteht ein weisser Niederschlag, der aber bald eine tief blaue Farbe annimmt *(Büchner).*

§. 647. *Verbindungen.* Die Gallussäure ist eine schwache Säure; sie verbindet sich aber mit sämmtlichen Basen zu eigenthümlichen Salzen, die zum Theil krystallisirt erhalten werden können. Die alkalischen Salze zersetzen sich bei Ueberschuss der Basis an der Luft sehr schnell, indem Sauerstoff absorbirt und Tannomelansäure gebildet wird. In dem Verhältniss, als die Zersetzung statt findet, färbt sich die Lösung, und geht von gelb, grün und roth zuletzt in braun und schwarz über. Sie bildet neutrale und saure Salze, welche besonders von *Büchner* genau untersucht wurden. Die sauren Salze werden an der Luft nur unbedeutend verändert. Aus den Salzen wird durch Salzsäure die Gallussäure wieder unverändert abgeschieden.

Saures gallussaures Kali. Eine weingeistige Lösung von Kali wird tropfenweise in eine weingeistige Lösung von Gallussäure so lange gebracht, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne Adern bilden, welche beim Umrühren nicht mehr verschwinden. Das saure gallussaure Kali, welches sich in weissen, zarten Flocken ausscheidet, wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist einigemal ausgewaschen, und in gelinder Wärme getrocknet. Es ist weiss, krystallinisch, und zerrieben ein zartes, lockeres Pulver. An der Luft färbt es sich unbedeutend grün. In Wasser ist es leicht mit etwas brauner Farbe löslich,

und wird zu der concentrirten Lösung absoluter Weingeist gesetzt, so scheidet es sich in kleinen Krystallnadeln aus, welche eine schwach braune Farbe besitzen. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer (wird bei der Darstellung des Salzes zu viel Kali angewandt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, und das Salz nimmt eine Harz-ähnliche, schmierige Beschaffenheit an). Das gallussaure Kali enthält keine Krystallwasser, und erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust. Es besteht nach *Büchner* aus:

					gefunden.	
21 At. Kohlenstoff	126	42,159	42,231	42,215	41,981	
9 „ Wasserstoff	9	2,949	3,320	3,239	3,149	
15 „ Sauerstoff	120	39,434	39,347	39,235	39,412	
1 „ Kali	47,2	15,458	15,102	15,311	15,458	*)
	302,2	100,000	100,000	100,000	100,000.	

$KO + 3 (C_7 H_3 O_5)$.

Die gleiche Verbindung kann auch erhalten werden, wenn in eine kochende Aetzkalilauge von 1,30 spez. Gewicht so lange Galläpfelgerbstoff in kleinen Quantitäten gebracht, als noch Aufschäumen erfolgt, und das Ganze mit Essigsäure stark übersättigt wird. Die erstarrte Masse besteht aus saurem gallussaurem Kali und Gallussäure, welche letztere durch kochenden Weingeist entfernt werden kann (§. 637. 2. d).

Saures gallussaures Natron. Dieses Salz wird wie die Kaliverbindung erhalten. Weisses, körniges, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser zu einer schwach braungefärbten Flüssigkeit auflöst, und an der Luft eine grüne Farbe annimmt. Aus einer vollständig gesättigten warmen Auflösung in Wasser, krystallisirt das Salz nach dem Erkalten in kleinen Nadel-förmigen Blättchen von Gold-gelber Farbe, welche ein vollkommen weisses Pulver geben. Durch Zusatz von Weingeist kann aus verdünnten Lösungen die Abscheidung des Salzes beschleunigt werden. Bei 100° verlieren die Krystalle 22,029 Prozent Wasser oder 6 Atome. Das Wasser-freie Salz fand *Büchner* zusammengesetzt aus:

*) Die Atomgewichte in den berechneten und gefundenen Resultaten sind der Vergleichung wegen immer gleich gross angenommen.

					berechnet.	
14 At.	Kohlenstoff	84	44,158	43,638	44,045
5 „	Wasserstoff	5	2,574	2,799	2,997
9 „	Sauerstoff	72	37,138	37,472	36,843
1 „	Natron	31,2	16,130	16,091	16,115
		192,2	100,000	100,000	100,000.

$(NaO, C_7H_2O_4) + C_7H_3O_5$? oder: $(2HO, C_7HO_3) + (NaO, HO, C_7H_3O_3)$.
Krystallisirt: $NaO, 2(C_7H_3O_5) + 5$ aq. $= (NaO, C_7H_2O_4) + C_7H_3O_5 + 6$ aq.

Saures gallussaures Ammoniak. In eine concentrirte Lösung von Gallussäure in Wasser-freiem Weingeist wird so lange Ammoniakgas geleitet, bis dasselbe durch den Geruch erkannt wird. Nach einiger Zeit scheidet sich das gallussaure Ammoniak als weisses, leichtes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird in wenig kochendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten krystallisirt das saure gallussaure Ammoniak in kleinen, feinen, schwach bräunlich gefärbten, nach und nach die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Kruste bedeckenden, aneinander hängenden Nadeln, welche dem hexagonalen Systeme anzugehören scheinen. Die Lösung des gallussauren Ammoniaks reagirt stark sauer und effloreseirt beim freiwilligen Verdunsten. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser. Sie bestehen nach *Büchner* aus:

					gefunden.	
14 At.	Kohlenstoff	84	41,402	41,388	41,466	41,252
11 „	Wasserstoff	11	5,310	5,416	5,278	5,443
12 „	Sauerstoff	96	46,438			
1 „	Stickstoff	14	6,850			
		205	100,000.			

$NH_3, HO + 2(C_7H_3O_5)$ aq. oder: $(NH_4O, 2HO, C_7HO_3) + 2HO, C_7HO_3$.

Wird krystallisirte Gallussäure zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt saures gallussaures Ammoniak in kurzen, schwach gelblich gefärbten Prismen, welche sich schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösen, bei 100° nichts vom Gewicht verlieren und nach *Robiquet* aus:

					gefunden.	
14 At.	Kohlenstoff	84	47,6	46,28	47,28	46,53
8 „	Wasserstoff	8	4,4	4,49	3,38	4,47
9 „	Sauerstoff	72				
1 „	Stickstoff	14				
		178.				

$NH_3, C_7H_2O_4 + C_7H_3O_5 = NH_4O, C_7HO_3 + 2HO, C_7HO_3$

bestehen.

Saurer gallussaurer Baryt. Eine Auflösung von saurem gallussaurem Natron gibt mit einer Lösung von essigsaurem oder salzsaurem Baryt keinen Niederschlag. Nach *Büchner* wird auf folgende Weise eine constante Verbindung erhalten: In eine siedende Lösung von Gallussäure wird so lange frisch gefällter kohlensaurer Baryt eingetragen, als noch Aufbrausen erfolgt; das Ganze wird mit Wasser verdünnt, einige Minuten bis zum Sieden erhitzt, filtrirt, und das Filtrat unter schwachem Sieden verdunstet. Während des Abdampfens scheiden sich anfangs auf der Oberfläche kleine, weisse Nadeln ab, die sich an den Wandungen des Gefässes ansetzen, und sich nach und nach zu einer die Oberfläche bedeckenden, dünnen Salzkruste vereinigen, die zu Boden sinkt, während sie wieder so lange eine neue bildet, bis die Flüssigkeit beinahe ganz verdunstet ist. Die erhaltenen Krystalle werden einigemal mit Weingeist gewaschen und dann rasch getrocknet, Sie besitzen eine schwach graue Farbe, und geben zerrieben ein weisses Pulver. Unter dem Microscope erscheinen die Krystalle als zusammenhängende, dem hexagonalen System angehörende Blättchen. Sie sind in Wasser ziemlich schwer löslich, und bedürfen zur Lösung eine grössere Menge Wasser, als die war, in welcher sie sich vor dem Abdampfen gelöst befanden. Bei 100° getrocknet, erleiden sie keinen Gewichtsverlust; sie bestehen nach *Büchner* aus:

				gefunden.	
14 At.	Kohlenstoff	84	32,166	32,020	32,214
8 „	Wasserstoff	8	3,000	3,316	3,333
12 „	Sauerstoff	96	36,072	25,828	35,593
1 „	Baryt	76,6	28,762	28,836	28,860
		264,6	100,000	100,000	100,000.

$BaO + 2 (C_7 H_3 O_5) + 2$ aq.

Saurer gallussaurer Strontian. Die Strontian-Verbindung wird wie die Baryt-Verbindung erhalten. Die Krystalle sind fast vollständig weiss, und geben ein farbloses weisses Pulver. In Wasser sind sie etwas leichter löslich, als das Barytsalz. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer; in Weingeist unlöslich. Bei 100° verlieren sie kein Wasser. Das Salz besteht nach *Büchner* aus:

				gefunden.	
14 At.	Kohlenstoff	84	34,192	33,846	34,092
9 „	Wasserstoff	9	3,588	3,692	3,720
13 „	Sauerstoff	104	41,538	41,717	41,347
1 „	Strontian	51,85	20,682	20,745	20,841
		248,85	100,000	100,000	100,000.

$SrO, 2 (C_7 H_3 O_5) + 3$ aq.

Saurer gallussaurer Kalk. Eine Auflösung von gallussaurem Kali oder Natron gibt mit Chlorcalcium sogleich einen braungrünen, jedoch nicht sehr bedeutenden Niederschlag, welcher aber durch Zusatz von Ammoniak vermehrt wird. Die beständige Kalkverbindung wird wie die Barytverbindung erhalten. Die Krystalle stellen dünne, aus kleinen, aneinandergereihten Nadeln bestehende Krusten dar, die zerrieben ein völlig weisses Pulver geben. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure efflorescirt die Verbindung. Sie ist wie das Barytsalz in Wasser schwerer löslich, als bei der Bildung und vor dem Abdampfen. Beim Erhitzen auf 100° entweicht kein Wasser. Die Zusammensetzung ist nach *Büchner*:

					gefunden.		
14 At.	Kohlenstoff	84	39,256	39,134	39,212	39,195
8 ,,	Wasserstoff	8	3,662	3,810	3,727	3,831
12 ,,	Sauerstoff	96	44,022	43,790	44,028	44,005
1 ,,	Kalk	28	13,060	13,266	13,033	12,969
		216	100,000	100,000	100,000	100,000.

$CaO, 2 (C_7 H_3 O_5) + 2$ aq.

Zweidrittel gallussaure Bittererde. Diese Verbindung wurde von *Büchner* erhalten, indem er in eine heisse Lösung von Gallussäure nur so viel gebrannte Magnesia brachte, dass noch eine schwach saure Reaction beobachtet wurde. Der entstandene Niederschlag hatte nach dem Trocknen eine schwach gelbliche Farbe. *Büchner* fand die bei 100° getrocknete Verbindung zusammengesetzt aus:

				gefunden.
14 At.	Kohlenstoff	84	32,851	32,642
9 ,,	Wasserstoff	9	3,447	3,481
13 ,,	Sauerstoff	704	39,910	39,135
3 ,,	Bittererde	62,04	23,792	23,832
		259,04	100,000	100,000.

$3 MgO, 2 (C_7 H_3 O_5) + 3$ aq.

Dreiviertel gallussaure Bittererde. In eine siedende Gallussäurelösung wird mit Wasser zu einem Brei angerührte gebrannte Bittererde mit der Vorsicht eingetragen, dass ein Ueberschuss vermieden wird, und die überstehende Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. Es scheidet sich ein schweres, wenig krystallinisches, schwach bräunlich gefärbtes Pulver ab, welches nach dem Trocknen sich schlüpfrig anfühlt, wie Lycopodium. In der sauren Lösung befindet sich neutrale gallussaure Bittererde. Die

bei 100⁰ getrocknete Verbindung fand *Büchner* zusammengesetzt aus:

				gefunden.	
21 At.	Kohlenstoff	126	34,146	35,164	35,240
13 „	Wasserstoff	13	3,451	3,547	3,641
19 „	Sauerstoff	152	40,420	39,311	39,271
4 „	Bittererde	82,72	21,983	21,951	21,847
		373,72	100,000	100,000	100,000.

4 Mg O + 3 (C_7 H_3 O_5) + 4 aq.

Sechssiebtel gallussaure Bittererde. In eine siedende Lösung von Gallussäure wird frisch gefällte kohlensaure Bittererde so lange in kleinen Quantitäten eingetragen, als noch Entwicklung von Kohlensäure erfolgt. Der erhaltene Niederschlag wird nochmals mit einer Lösung von Gallussäure ausgekocht, dann ausgewaschen und getrocknet. In der Lösung bleibt einfach gallussaure Bittererde. Der Niederschlag besitzt eine gelbe Farbe und löst sich ohne Entwicklung von Kohlensäure und Ausscheidung von Gallussäure in Salzsäure auf. Er besteht bei 100⁰ getrocknet nach *Büchner* aus:

				gefunden.	
42 At.	Kohlenstoff	252	35,549	35,941	35,239
25 „	Wasserstoff	25	3,454	3,713	3,590
37 „	Sauerstoff	296	40,972	40,635	41,659
7 „	Bittererde	144,76	20,025	19,711	19,522
		717,76	100,000	100,000	100,000.

7 Mg O, 6 (C_7 H_3 O_5) + 7 aq. = { 3 Mg O, 3 (C_7 H_3 O_5) + 3 aq.
+ 4 Mg O, 3 (C_7 H_3 O_5) + 4 aq.
7 Mg O, 6 (C_7 H_3 O_5) + 7 aq.

Einfach gallussaure Bittererde. Wird die von den basischen Verbindungen abfiltrirte Lösung rasch verdunstet, und dem beinahe trockenen Rückstand die überschüssige Gallussäure durch Weingeist entzogen, so bleibt ein schwer lösliches, weisses, leichtes Pulver zurück, welches bei 100⁰ getrocknet aus:

				gefunden.
7 At.	Kohlenstoff	42	34,391	34,069
5 „	Wasserstoff	5	4,010	3,609
7 „	Sauerstoff	56	44,994	44,696
1 „	Bittererde	20,68	16,605	17,635
		123,68	100,000	100,000.

Mg O, C_7 H_5 O_3 + 2 aq.

besteht.

Wird eine concentrirte Lösung von essigsaurer Bittererde mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Gallussäure vermischt, und die Mischung in gelindem Sieden erhalten, so bildet sich, unter Abscheidung von Essigsäure, ein weisser Brei-artiger Niederschlag, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet ein weisses, leichtes Pulver darstellt und nach *Büchner* aus:

				gefunden.		
7 At. Kohlenstoff	42	37,071	36,993	36,692	36,826
6 ,, Wasserstoff	4	3,458	3,484	3,422	3,493
4 ,, Sauerstoff	48	41,572	41,699	41,589	41,933
1 ,, Bittererde	20,68	17,899	17,824	18,297	17,748
	114,68	100,000	100,000	100,000	100,000.

$MgO, C_7H_5O_3 + 3$ aq.

besteht.

Gallussaure Thonerde. Frisch gefällte Thonerde entzieht die Gallussäure vollständig der wässerigen Lösung. Eine aus 5 At. Gallussäure und 4 At. Alaunerde bestehende Verbindung wird nach *Büchner* erhalten, wenn zu kalter essigsaurer Thonerdelösung (erhalten durch Fällung einer Alaunlösung mit Bleizucker und Entfernen des überschüssig zugesetzten Bleies durch Schwefelwasserstoff) eine siedende Lösung von Gallussäure gesetzt wird. Die Temperatur der Mischung darf 45° nicht übersteigen, indem sonst eine basische Verbindung gebildet wird. Der erhaltene voluminöse Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein weisses Pulver dar, welches selbst bei 200° noch Wasser zurückbehält. *Büchner* fand die Verbindung zusammengesetzt aus:

			gefunden.	
35 At. Kohlenstoff	210	30,292	30,166	30,144
23 ,, Wasserstoff	23	3,249	3,333	3,292
33 ,, Sauerstoff	264	37,367	36,962	37,137
4 ,, Thonerde	205,68	29,092	29,539	29,427
	702,68	100,000	100,000	100,000.

$4 (Al_2O_3), 5 (C_5H_3O_5) + 8$ aq.

Sechssiebtel gallussaures Manganoxydul. Eine concentrirte Lösung von essigsaurem Manganoxydul gibt mit einer gesättigten heissen Lösung von Gallussäure einen weissen, schweren, körnigen, krystallinischen Niederschlag, welcher einigemal mit ausgekochtem Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen und bei abgehaltener Luft getrocknet, eine nur schwach gelbliche

Farbe annimmt. Bei 100⁰ getrocknet besteht die Manganverbindung nach *Büchner* aus:

					gefunden.	
42 At. Kohlenstoff	252	32,083	32,122	31,741	31,818
22 „ Wasserstoff	22	2,743	2,906	2,838	2,821
34 „ Sauerstoff	192	33,981	33,612	34,138	54,169
7 „ Manganoxydul	190,12	31,193	31,360	31,283	31,192
	656,12	100,000	100,000	100,000	100,000.

$$7\,MgO,\ 6\,(C_7H_5O_3) + 4\,aq. = \begin{cases} 3\,MgO,\ 3\,(C_7H_3O_5) + 2\,aq. \\ +\ 4\,MgO,\ 3\,(C_7H_3O_5) + 2\,aq. \end{cases}$$
$$7\,MgO,\ 6\,(C_7H_3O_5) + 4\,aq.$$

Gallussaures Zinkoxyd. Wird eine rein wässerige Lösung von Gallussäure mit frisch gefälltem Zinkoxydhydrat digerirt, so löst sich dasselbe in geringer Menge mit gelbgrüner Farbe auf. Nach dem Erkalten scheiden sich allmälig weisse, Seiden-glänzende Nadeln von gallussaurem Zinkoxyd aus *(Bley)*.

Basisch gallussaures Zinkoxyd wird nach *Büchner* erhalten, wenn zu einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd so viel von einer Lösung von Gallussäure gebracht wird, dass das essigsaure Zinkoxyd im Ueberschuss bleibt. Der weisse, voluminöse Niederschlag, welcher sich bildet, nimmt nach einigem Stehen eine krystallinische Beschaffenheit und nach dem Trocknen bei 100⁰ eine schwach graue Farbe an. Die Verbindung besteht aus:

			gefunden.
7 At. Kohlenstoff	42	27,209	26,616
2 „ Wasserstoff	2	1,269	1,243
4 „ Sauerstoff	32	21,342	21,404
2 „ Zinkoxyd	80,62	51,180	50,737
	156,62	100,000	100,000.

$2\,ZnO,\ C_7H_2O_4$.

Die gleiche Verbindung kann auch durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten werden.

Gallussäure und Eisenoxyd. Eisenoxydsalze werden von reiner Gallussäure in der Kälte dunkelblau gefärbt. Wird die Auflösung erhitzt, so verschwindet die Färbung und das Eisenoxyd wird unter Bildung von Kohlensäure zu Oxydul reducirt. Nach *Barreswil* enthält der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn zu einer verdünnten Eisenoxydlösung Gallussäure gesetzt wird, Eisenoxyd und Eisenoxydul. Die Verhältnisse sind die gleichen, wie beim Gerbstoff S. 707 angegeben wurde.

Gallussaures Kobaltoxyd wird erhalten durch Kochen einer Auflösung von essigsaurem Kobaltoxyd mit einem Ueberschuss von Gallussäure. Hat die Flüssigkeit durch Abdampfen auf dem Wasserbade eine gewisse Concentration angenommen, so scheidet sich ein carmoisinrothes, leichtes Pulver ab, dessen Quantität sich in dem Verhältniss vermehrt, als die Essigsäure entweicht. Die Verbindung bei 100⁰ getrocknet besitzt eine dunkle Farbe. Ueber Schwefelsäure getrocknet besteht dieselbe nach *Büchner* aus:

				gefunden.	
7 At.	Kohlenstoff	35	30,283	30,101	30,108
5 ,,	Wasserstoff	5	3,531	3,502	3,509
7 ,,	Sauerstoff	56	39,642		
1 ,,	Kobaltoxyd	37,56	26,544		
		133,56	100,000.		

$CoO, C_7 H_3 O_5 + 2$ aq.

Frisch gefälltes kohlensaures Kobaltoxyd mit einer warmen Gallussäurelösung im Ueberschuss digerirt, gibt eine rothe Flüssigkeit, welche beim Abdampfen immer dunkler wird. Es bilden sich schwarzbraune, Büschel-förmig gruppirte Krystalle, welche nach *Bley* viel huminsaures Kobaltoxyd (?) enthalten.

Basisch gallussaures Kobaltoxyd wird nach *Büchner* erhalten, wenn in eine siedende Auflösung von Gallussäure Kobaltoxydhydrat mit der Vorsicht gebracht wird, dass die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit noch sauer reagirt. Die Verbindung hat bei 100⁰ getrocknet eine braunrothe Farbe und besteht aus:

				gefunden.	
21 At.	Kohlenstoff	126	28,285	28,238	28,515
10 ,,	Wasserstoff	10	2,198	2,203	2,272
16 ,,	Sauerstoff	128	28,196	27,560	27,987
5 ,,	Kobaltoxyd	187,8	41,321	41,999	41,226
		451,8	100,000	100,000	100,000.

$5 CoO + 3 (C_7 H_3 O_5) +$ aq. $= 4 CoO, 3 (C_7 H_3 O_5) + CoO, HO.$

Gallussaures Nickeloxyd. Frisch gefälltes Nickeloxydhydrat löst sich in Gallussäurelösung mit grüner Farbe auf, und nach dem Abdampfen bilden sich nach *Bley* graubraune, schwach glänzende, Nadel-förmige Prismen.

Nach *Büchner* gibt kohlensaures Nickeloxyd und Nickeloxydhydrat mit der Gallussäure, wie die Bittererde, mehrere basische Verbindungen, die erhalten werden können, je nachdem die

Gallussäure mehr oder weniger vollständig mit dem Oxyd gesättigt wird. Eine aus 3 At. Gallussäure und 4 At. Nickeloxyd bestehende Verbindung wurde durch Eintragen von frisch gefälltem Nickeloxydhydrat in eine siedende Lösung von Gallussäure erhalten, so dass die darüber stehende Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Die getrocknete Verbindung stellt ein dunkelgrünes, sich fettig anfühlendes, schweres Pulver dar, entsprechend:

			gefunden.	
21 At. Kohlenstoff	126	28,942	28,400	28,251
13 „ Wasserstoff	13	2,925	3,000	3,076
19 „ Sauerstoff	152	34,259	35,136	34,829
4 „ Nickeloxyd	150,48	33,874	33,464	33,844
	441,48	100,000	100,000	100,000.

4 Ni O, 3 (C_7 H_3 O_5) + 4 aq.

Durch einen Ueberschuss von Nickeloxydhydrat kann nach *Büchner* einer Lösung die Gallussäure fast vollständig entzogen werden.

Gallussaures Wismuthoxyd. Eine Lösung von basisch essigsaurem Wismuthoxyd in einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure gibt mit einem Ueberschuss von reiner Gallussäurelösung einen hellgelben Niederschlag. Wird zu der abfiltrirten Gallussäure-haltigen Flüssigkeit etwas aufgelöstes salpetersaures Wismuthoxyd gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schön dunkelgelb, und nach einiger Zeit scheidet sich eine gelbe, unkrystallinische Masse aus. Nach *Bley* enthalten beide Niederschläge bei 90° getrocknet 51,6 bis 51,3 % Wismuthoxyd. Hieraus berechnet *Bley* die Formel: 2 Bi O, C_7 H_3 O_5 + aq.

Einfach gallussaures Bleioxyd. Zu einer warmen wässerigen Lösung von Gallussäure wird so viel essigsaures Bleioxyd gesetzt, dass die Gallussäure im Ueberschuss vorhanden bleibt. Der Niederschlag verwandelt sich nach und nach in der Flüssigkeit in ein graues, glänzend krystallinisches Pulver. Es besteht im Luft-trockenen Zustande aus:

			gefunden.
14 At. Kohlenstoff	84	22,194	22,070
5 „ Wasserstoff	5	1,294	1,645
9 „ Sauerstoff	72	18,667	18,628
2 „ Bleioxyd	223,44	57,845	57,657
	384,44	100,000	100,000.

2 Pb O, C_{14} H_5 O_9 = Pb O, C_7 H_2 O_4 + Pb O, C_7 H_3 O_5 (*Büchner*).

Diese Verbindung verliert bei 100—150° 1 At. Wasser und besteht dann aus: $Pb O, C_7 H_2 O_4$.

Basisch gallussaures Bleioxyd. Diese Verbindung wird nach *Liebig* erhalten, wenn in eine kochende Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, welche im Ueberschuss zugegen sein muss, eine Lösung von Gallussäure gebracht wird. Der erhaltene weisse, flockige Niederschlag wird während des Kochens gelb und krystallinisch. Er besteht aus:

			Otto.		Büchner.		Stenhouse.		
7 At. C	42	14,71	14,986	14,670	14,647	14,001			
1 „ H	1	0,34	0,523	0,551	0,482	0,520			
3 „ O	24	8,25	8,411	8,689	8,472	8,971			
2 „ PbO	223,44	76,70	76,090	76,090	76,399	76,508	75,84	76,35	76,34
	290,44	100,00	100,000	100,000	100,000	100,000.			

$2 Pb O, C_7 H O_3$.

Ob aus dieser Verbindung wieder unveränderte Gallussäure erhalten werden kann, ist nicht untersucht.

Basisch gallussaures Zinnoxydul. Wird eine Auflösung von einfach Chlorzinn in Salzsäure mit einem Ueberschuss von saurem gallussaurem Natron vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 90° nach *Bley* 55,5 % Zinnoxydul enthält, und aus 5 At. Zinnoxydul und 2 At. Gallussäure bestehen soll.

Wird nach *Büchner* zu einer Lösung von einfach Chlorzinn so viel Ammoniak gesetzt, dass ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, und zu einem Ueberschuss der so erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Gallussäure gesetzt, so bildet sich ein feiner, krystallinischer, vollkommen weisser Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet als ein weisses, leichtes Pulver erscheint und aus:

				gefunden.		
7 At.	Kohlenstoff	42	20,339	20,250	19,817	20,157
2 „	Wasserstoff	2	0,948	1,252	1,236	1,259
4 „	Sauerstoff	32	15,208	16,744	16,563	16,318
2 „	Zinnoxydul	66,92	63,505	61,754	62,284	62,266
		142,92	100,000	100,000	100,000	100,000.

$2 St O, C_7 H_2 O_4$

besteht.

Gallussaures Kupferoxyd. Wird zu einer warmen Lösung von Gallussäure essigsaures Kupferoxyd gesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Gallussäure im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein voluminöser, etwas hellbraunrother Niederschlag ohne Spur von Krystallisation. Derselbe ist in mässig verdünnter Salzsäure vollkommen mit grüner Farbe löslich. Wird die grüne Lösung mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, so entsteht kein Niederschlag. Derselbe entsteht aber, wenn die saure Lösung mit Kali behandelt wird. Das Kupfersalz enthält 47,5 % Kupferoxyd, und soll nach *Bley* aus 3 At. Oxyd und 2 At. Gallussäure bestehen. Wird zur Fällung der Gallussäure ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd genommen, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher 50 % Kupferoxyd enthält (*Bley*).

Saures gallussaures Antimonoxyd. Eine Auflösung von gallussauren Alkalien, so wie von reiner Gallussäure gibt mit Brechweinstein einen weissen, wenig krystallinischen Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet aus:

					gefunden.	
35	At.	Kohlenstoff	210	30,226	30,483	30,000
12	,,	Wasserstoff	12	1,691	2,049	1,800
22	,,	Sauerstoff	172	24,859	24,076	25,182
2	,,	Antimonoxyd	306	43,225	43,392	43,018
			700	100,000	100,000	100,000.

$$2\ (Sb_2O_3) + 5\ (C_7H_2O_4) + 2\ aq. = \begin{cases} Sb_2O_3 + 3\ (C_7H_2O_4) \\ + Sb_2O_3 + 2\ (C_7H_3O_5) \end{cases}$$

besteht.

Gallussäure scheint nach *Büchner* mit *Chromoxyd* keine Verbindungen zu bilden.

Ellagsäure, Para-Ellagsäure und Melangerbstoff.

§. 648. *Ellagsäure. Acidum ellagicum.* $C_7H_2O_4 + aq.$ *Bildung und Darstellung.* Diese Säure wurde zuerst von *Chevreul* (Annal. de chimie 9; 329) beobachtet, und von *Braconnot* (ibid. 187) etwas näher untersucht. Nach *Grischow* soll sie in der Wurzel von Tormentilla erecta vorkommen. Sie bildet sich gleichzeitig mit der Gallussäure, wenn Galläpfelabsud an der Luft stehen gelassen wird.

Die Ellagsäure wird gewonnen, wenn das Gemenge, welches erhalten wird, wenn ein Galläpfelaufguss so lange der Luft ausgesetzt wird, bis die Gallussäurebildung beendigt ist, mit siedendem Wasser behandelt

in welchem sich die Gallussäure löst. Aus dem ausgewaschenen Rückstand wird durch verdünntes Kali die Ellagsäure gelöst, und dieselbe aus der Lösung durch eine Säure gefällt.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Ellagsäure stellt ein schwach gelb gefärbtes, Geschmack- und Geruch-loses Pulver dar, welches kaum Lakmus röthet, und in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslich ist. *Pelouze* fand die bei 120⁰ getrocknete Säure zusammengesetzt aus:

				gefunden.	
7 At.	Kohlenstoff	42	55,73	55,80	55,69
2 „	Wasserstoff	2	2,60	2,66	2,48
4 „	Sauerstoff	32	41,67	41,54	41,83
		76	100,00	100,00	100,00.

Die Luft-trockene Säure verliert bei 100⁰ 1 At. = 11,7 % Wasser. Ihre Formel ist daher: $C_7 H_2 O_4 + HO$. Die Ellagsäure ist eine sehr schwache Säure und sie treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen. Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen Perl-glänzenden Schuppen; es verbrennt in der Rothglühhitze, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, aber löslich mit gelber Farbe in einem Ueberschuss von Kalilösung.

Das *Natronsalz* gleicht ganz dem Kalisalz. Die *Ammoniakverbindung* ist weder in Wasser noch in Ammoniak löslich. Die Ellagsäure entzieht dem *Kalkwasser* den Kalk vollständig. Einmal erhielt *Pelouze* aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder Gallussäure.

§. 649. *Para-Ellagsäure* $C_7 H_2 O_4$. Die Para-Ellagsäure wurde von *Robiquet* entdeckt und analysirt (Journal de pharm. 1836 Sept.). Sie wird erhalten, wenn Gallussäure mit Schwefelsäure auf 140⁰ erhitzt und die erhaltene Lösung mit Wasser vermischt wird. Der Niederschlag, welcher sich bildet, wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; das Gewicht desselben beträgt über die Hälfte der angewandten Gallussäure.

Die Para-Ellagsäure stellt glänzende Krystalle von rothbrauner, fast Scharlach-rother Farbe dar, welche bei 3000 Theilen Wasser zur Lösung bedürfen. *Robiquet* fand sie zusammengesetzt wie die Ellagsäure. Bei 120⁰ verliert sie 1 At. Wasser. Ueber blossem Feuer erhitzt, zersetzen sich die Krystalle nur schwierig, sie verkohlen jedoch zuletzt, und bedecken sich mit kleinen prismatischen Krystallen von Zinnober-rother Farbe. Die Para-Ellagsäure löst sich in reinem *Kali* und bringt den alkalischen Geschmack zum Verschwinden. Nach einiger Zeit setzen sich rothe, sehr leicht lösliche Krystalle ab, welche para-ellagsaures Kali zu sein scheinen.

§. 650. Die *Ellagsäure und Para-Ellagsäure* unterscheiden sich hinreichend durch die Farbe und durch das Verhalten zum Kali. Durch Behandlung der Ellagsäure mit Schwefelsäure konnte *Robiquet* keine Para-Ellagsäure erhalten. Ellagsäure- und Para-Ellagsäurehydrat haben

die gleiche Zusammensetzung, wie die bei 100° getrocknete Gallussäure. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Gallussäure wird das Wasser aus den Bestandtheilen der letztern gebildet; denn wäre es schon als solches vorhanden, so müssten mehrere der gallussauren Salze para-ellagsaure Verbindungen sein.

§. 651. *Melangerbstoff* (?). Diese schwarze Substanz bildet sich bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure oder Salzsäure auf Gerbstoff neben Gallussäure (§. 637. 2. c); sie kann aber nicht aus Gallussäure erhalten werden. Sie besitzt die Farbe des Russes, ist fast Geschmack-los, unlöslich in kaltem, und nur wenig löslich in kochendem Wasser, und röthet feuchtes Lakmuspapier. In kaltem und heissem Weingeist ist sie leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer, und wird durch Wasser gefällt. Sie treibt in der Wärme, indem sie sich auflöst, die Kohlensäure aus den alkalischen Salzen. Die mit *Ammoniak* gesättigte neutrale Lösung gibt mit *Silber-, Kupfer-, Eisen-, Blei-, Baryt-* und *Kalksalzen* entweder dunkelbraune oder Oliven-farbene Niederschläge.

Brenzgallussäure. pG:

Pyrogallussäure. Acidum pyrogallicum.

$C_6 H_3 O_3$.

Atomgewicht: H = 1 . 63. O = 100 . 787,5.

100 Theile: C 57,14 H 4,76 O 38,10 *).

Scheele: Opuscula 2; 224.

Berzelius: Annal. de chimie 94; 303. Lehrbuch 6; 238.

Braconnot: Annal. de chimie et de physiq. 9; 181.

Pelouze: Annal. der Pharmaz. 10; 145.

Liebig: ibid. 177.

Stenhouse: ibid. 45; 1.

§. 652. *Bildung. Scheele*, welcher die Brenzgallussäure zuerst durch Sublimation darstellte, hielt sie für identisch mit der Gallussäure, und glaubte, dass die letztere durch Sublimation

*) Die Brenzgallussäure wurde von *Berzelius, Pelouze, Liebig* und *Stenhouse* analysirt. Ihre Resultate sind:

	Berzelius.	*Pelouze.*			*Liebig.*	*Stenhouse.*		
C	56,64	57,14	57,49	57,80	57,512	57,60	57,58	57,83
H	5,00	4,86	4,86	4,78	4,864	4,78	4,97	4,79
O	38,36	38,00	37,65	37,42	37,624	37,62	37,45	37,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,00.

Die Brenzgallussäure ist nur im Wasser-freien Zustande bekannt, mit Wasser scheint sie kein Hydrat zu bilden. Nach *Stenhouse* ist die Formel: $C_6 H_4 O_4$ (s. Bleisalze).

gereinigt werden könne. Aber *L. Gmelin* und *Braconnot* zeigten, dass die sublimirte Säure wesentlich verschieden ist von der Gallussäure, und *Pelouze* beobachtete, dass die Bildung der Brenzgallussäure aus der Gallussäure stets mit Kohlensäure-Entwicklung begleitet ist (§. 647). Sie scheint nach den Versuchen von *Stenhouse* allein nur aus Gallussäure und aus Gallusgerbstoff zu entstehen; *Valoniagerbstoff* und *Eichengerbstoff* geben bei der Sublimation keine Spur Brenzgallussäure (§. 634).

653. *Darstellung.* 1) Fein gestossene Galläpfel werden mit kaltem Wasser vollständig extrahirt, und die erhaltenen Auszüge so lange abgedampft, bis der Rückstand völlig trocken geworden ist. Die erhaltene schwammige, zerfliessliche Masse wird in einem 3—4 Zoll tiefen und 18—24 Zoll weiten, gusseisernen Topf einen halben Zoll hoch ausgebreitet, die Oeffnung des Topfes mit Filtrirpapier, welches mit einer Nadel durchstochen ist, genau bedeckt, dasselbe um den Rand des Topfes festgeklebt, und ein 12 bis 18 Zoll hoher Papierhut aufgesetzt. Der Topf wird sodann im Sand- oder Metallbad bis auf 210° erhitzt; die Dämpfe der Brenzgallussäure gehen durch das Papier, und verdichten sich im Papierhut, während die brenzlichen Oele, welche sich gleichzeitig bilden, von dem Filtrirpapier zurückgehalten werden *). Von 1380 Gr. Galläpfelextract erhielt *Stenhouse* 143 Gr. = 10,3 % Brenzgallussäure.

2) Bei 100° getrocknete Gallussäure wird in einer kleinen Retorte, am besten in einem Oel- oder Chlorzinkbade auf 210 bis 220° erhitzt. Die Brenzgallussäure sublimirt und setzt sich im Retortenhalse in Schnee-weissen Krystallen an.

§. 654. *Eigenschaften.* Die durch Sublimation gewonnene Brenzgallussäure stellt ganz weisse Blättchen und Spiesschen dar; sie ist Geruch-los, besitzt einen sehr bittern, dem Salicin ähnlichen Geschmack und reagirt im reinen Zustande nicht auf Lakmus; findet eine Röthung desselben statt, so enthält sie eine Spur einer andern brenzlichen Säure. Bei 13° bedarf sie $3\frac{1}{2}$ Theile Wasser zur Lösung, und wird dieselbe im Luft-leeren Raume verdunstet, so krystallisirt sie in Wasser-freien Nadeln. Auch in Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 115° und sublimirt bei 210° in farblosen, schwach stechenden, zum Husten reizenden Dämpfen.

§. 655. *Zersetzungen.* Wird die Brenzgallussäure rasch auf

---

*) Dieser Apparat ist von *Mohr* zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure erfunden (Annal. der Pharmac. 29; 178).

250° erhitzt, so zerfällt sie nach *Pelouze* in Melangallussäure und Wasser.

2 At. Brenzgallussäure	=	1 At. Melangallussäure	$C_{12}\ H_4\ O_4$
$C_{12}\ H_6\ O_6$.		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
			$C_{12}\ H_6\ O_6$.

2) Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Absatz eines braunen Pulvers. Wird die Brenzgallussäure in einem *Ueberschuss von Kali* gelöst der Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff aufgenommen, und es treten die gleichen Erscheinungen, wie bei der Gallussäure ein. Wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit im leeren Raume verdunstet, so bleibt eine unkrystallinische, schwarze, Gummi-artige Masse zurück, welche nach *Stenhouse* kohlensaures und essigsaures oder ameisensaures Kali enthält. Wird ein Tropfen der Lösung von Brenzgallussäure auf Kalkmilch gebracht, so entsteht ein purpurfarbener Fleck, welcher bald braun wird.

3) *Salpetersäure* oxydirt die Brenzgallussäure sogleich und unter Bildung von Kohlensäure zu Kleesäure. *Gold-, Platin-* und *Silbersalze* werden augenblicklich und *ohne Bildung* von Kohlensäure reducirt. Ebenso reducirt sie die *Eisenoxydsalze* zu Oxydulsalzen. Im Anfange hat die Flüssigkeit nach Zusatz einer kleinen Menge des Oxydsalzes eine dunkelbraune Farbe, die aber sogleich in schwarzblau übergeht; die Reduction erfolgt ebenfalls ohne Bildung von Kohlensäure. Wird zu diesem Versuche statt reiner Brenzgallussäure ein brenzgallussaures Salz genommen, so entsteht eine intensiv blaue Flüssigkeit, und ein ebenso gefärbter Niederschlag. Wird eine grössere Menge von Eisenoxydsalz zu der Brenzgallussäurelösung gebracht, so entsteht die dunkle Färbung nicht, sondern eine gelblichrothe, und bei Anwendung von anderthalb Chloreisen eine lebhaft rothe. Wird aber die Flüssigkeit verdunstet, so entsteht dieselbe nicht. Bei Zusatz einer kleinen Menge des Oxydsalzes wird nur ein Theil der Säure zersetzt, und der unverändert gebliebene Theil bewirkt mit dem gebildeten Oxydulsalz die dunkle Farbe; bei mehr Oxydsalz hingegen wird sämmtliche Säure oxydirt, und in der Lösung befindet sich das Oxydulsalz und die zersetzte Säure, welche eine braune Farbe hat, und die Leimlösung wie Gerbstoff fällt. Eine Auflösung von *saurem chromsaurem Kali* färbt die Brenzgallussäure sogleich gelblichbraun und dann dunkelbraun ohne Bildung eines Niederschlags.

4) *Jod* ist ohne Wirkung auf die Brenzgallussäure; trocknes *Chlorgas* färbt die Krystalle erst roth, dann schwarz. Wird

Chlorgas in eine Auflösung von Brenzgallussäure geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit, unter Bildung von viel Salzsäure, Hyacinthroth; nach dem freiwilligen Verdampfen der zersetzten Lösung bleibt eine röthliche, Gummi-artige Masse zurück *(Stenhouse)*.

5) Von der concentrirten *Schwefelsäure* scheint die Brenzgallussäure ohne Zersetzung aufgelöst zu werden. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie zuerst geröthet und dann geschwärzt *(Stenhouse)*.

§. 656. *Verbindungen*. Nach *Berzelius* treibt die Brenzgallussäure, obschon eine sehr schwache Säure, die Kohlensäure aus den alkalischen Salzen aus, sie löst aber nicht die kohlensauren Erden. Die brenzgallussauren Salze sind löslicher in Wasser, als die reine Säure; sie werden an der Luft sehr schnell zersetzt, und können nur durch Verdunsten ihrer Lösungen im Luft-leeren Raume farblos erhalten werden. (Nach *Stenhouse* soll die Brenzgallussäure nicht mit den Alkalien verbunden werden können.)

Das *Kalisalz* krystallisirt nach *Pelouze* in weissen rhomboëdrischen Tafeln. Es löst sich wie das *Natronsalz* leicht in Wasser. *Brenzgallussaures Ammoniak*. Schon ein Tropfen Ammoniak macht nach *Stenhouse* eine Auflösung von Brenzgallussäure alkalisch, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Farbe an. Nach dem Verdampfen einer mit einem grossen Ueberschuss von Säure versetzten ammoniakalischen Lösung im Luft-leeren Raume, scheiden sich dunkelbraune Krystalle aus, welche nach *Stenhouse* keine Spur von Ammoniak enthalten und aus:

C 55,38 H 3,83 O 39,79
C 55,58 H 4,96 O 39,46

bestehen. Nach *Berzelius* wird dagegen brenzgallussaures Ammoniak als trockenes braunes Pulver erhalten, wenn eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in einer concentrirten Lösung von Brenzgallussäure im Luft-leeren Raum über Schwefeläure verdunstet wird. *Brenzgallussaure Thonerde*. Frisch gefällte Thonerde löst sich nach *Berzelius* in einer Auflösung von Brenzgallussäure auf; die Lösung besitzt einen stark zusammenziehenden Geschmack, sie trübt sich beim Erhitzen, fällt Leim, reagirt deutlich sauer auf Lakmus, und hinterlässt nach dem Verdunsten ein Salz in Krystallen.

Drittel brenzgallussaures Bleioxyd. Wird nach *Berzelius* erhalten, wenn die neutrale Verbindung mit concentrirtem Ammoniak digerirt wird. Das bei 120° getrocknete Salz besteht nach *Berzelius* aus:

				gefunden.
3 At.	Bleioxyd	336	84,21	84,08
1 „	Gallussäure	68	15,79	15,92
		399	100,00	100,00.

$3\,PbO, C_6\,H_3\,O_3$.

Einfach brenzgallussaures Bleioxyd wird nach *Berzelius* erhalten, wenn eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Brenzgallussäure vermischt wird. Der erhaltene flockige, voluminöse Niederschlag wird von der Flüssigkeit durch Auspressen befreit, und im Luft-leeren Raume getrocknet. An der Luft wird es braun. *Berzelius* fand die Verbindung zusammengesetzt aus:

				gefunden.
1 At.	Bleioxyd	112	64,0	63,5
1 „	Brenzgallussäure	63	36,0	36,5
		175	100,0	100,0.

$PbO, C_6\,H_3\,O_3$.

Das gleiche Resultat erhielt auch *Pelouze. Stenhouse* dagegen fand die Verbindung, welche erhalten wird, wenn zu einem Ueberschuss von einfach essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von Brenzgallussäure gesetzt wird, nach dem Auswaschen mit Wasser bei abgehaltener Luft, Auspressen zwischen Löschpapier und Trocknen im leeren Raume, zusammengesetzt aus:

				gefunden.
8 At.	Kohlenstoff	48	24,89	24,54
4 „	Wasserstoff	4	2,03	2,28
4 „	Sauerstoff	32	16,80	16,03
1 „	Bleioxyd	112	56,78	57,18
		216	100,00	100,00.

Stenhouse glaubt daher, dass die Formel für die Brenzgallussäure zu $C_8\,H_4\,O_4$ statt $C_6\,H_3\,O_3$ angenommen werden müsse. Wahrscheinlich ist jedoch die Verbindung ein saures Salz, bestehend aus:

3 At. brenzgallussaures Bleioxyd	$3\,PbO + C_{18}\,H_9\,O_9$	
1 „ Brenzgallussäure	$C_6\,H_3\,O_3$	
	$3\,PbO + C_{24}\,H_{12}\,O_{12}$	$= PbO, C_8\,H_4\,O_4$.

Brenzgallussäure und Kupferoxyd. Wird eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Brenzgallussäure versetzt, so entsteht ein dunkelbrauner, schnell schwarz werdender Niederschlag, der sich beim Auswaschen in Wasser grösstentheils wieder löst. Die zuerst durchs Filter gehende Flüssigkeit ist farblos,

nach einigen Minuten aber wird sie dunkelbraun, und es bildet sich nach einiger Zeit ein neuer Niederschlag.

Brenzgallussaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn zu einer Lösung von Chlorzinn Brenzgallussäure gebracht wird. Weisser, lockerer Niederschlag. Mit *salpetersaurem Wismuthoxyd* gibt die Säure einen braungelben, mit *Brechweinstein* einen weissen, und mit *essigsaurem Uranoxyd* einen rothbraunen Niederschlag.

Tannomelansäure.

$C_{14}\ H_6\ O_9$.

Büchner: Annal. der Pharmaz. 53; 373.

§. 657. *Bildung und Darstellung des tannomelansauren Bleioxyds.* Diese Säure bildet sich, wenn eine Auflösung von Gerbstoff (§. 637. 2. d), Gallussäure oder Tannoxylsäure (§. 642. 2) in überschüssigem Kali bei Zutritt der Luft erhitzt wird. *Büchner* bringt in eine siedende Kalilösung von 1,27 spez. Gewicht nach und nach Galläpfelgerbstoff, und erhitzt, nachdem das Aufschäumen aufgehört hat, unter öfterm Zusatz von Wasser, so lange, bis eine Probe nach Uebersättigung mit Essigsäure keine Gallussäure mehr gibt. Es wird das Ganze mit Essigsäure übersättigt, und hierauf im Wasserbade verdunstet. Die schwarze, trockene Masse wird so lange mit Wasser-haltigem Weingeist ausgewaschen, bis alles essigsaure Kali gelöst ist. Der Rückstand wird sodann in Wasser gelöst, und die Lösung nach Zusatz von Essigsäure mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher getrocknet ein feines Pulver darstellt. Dasselbe besteht bei 100° getrocknet aus:

				gefunden.	
14 At. Kohlenstoff	84	23,216	23,196	33,093
4 „ Wasserstoff	4	1,083	1,387	1,288
7 „ Sauerstoff	56	15,189	15,562	15,471
2 „ Bleioxyd	224	59,511	59,835	60,147
	368	100,000	100,000	100,000.

Vertreten in der Bleiverbindung die 2 At. Bleioxyd 2 At. Wasser, so ist die Formel für die Tannomelansäure:

$$C_{14}\ H_4\ O_7 + 2\ HO.$$

Melangallussäure.

Metagallussäure. Pelouze. Acidum melangallicum.

In Verbindung mit Basen: $C_{12}\ H_3\ O_3$.

Atomgewicht: H = 1 . 108. O = 100 . 1237,5.

100 Theile: C 73,10 H 2,98 O 23,92. C = 6,13.

Für sich: $C_{12}\ H_3\ O_3 + H\ O$.

100 Theile: C 66,66 H 3,70 O 29,64 *).

Pelouze: l. c.

§. 658. *Bildung und Darstellung.* Die Entstehung dieser Säure aus dem Gerbstoff, der Gallussäure und Brenzgallussäure ist bei den genannten Stoffen angegeben worden; sie bleibt bei den angeführten Zersetzungen derselben in dem Destillationsgefässe als eine schwarze, sehr glänzende, Geschmack-lose Masse zurück. Um die Melangallussäure rein zu erhalten, wird der Rückstand in Kalilauge gelöst, und aus der Lösung durch Säure präcipitirt.

§. 659. *Eigenschaften, Zersetzungen und Verbindungen.* Die Melangallussäure gleicht einer glänzenden Kohle, ist ohne Geruch und Geschmack, und in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Für sich auf 120° erhitzt, verliert sie kein Wasser; aber in den Verbindungen mit Basen tritt 1 At. aus. Wird die Melangallussäure über 240° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure, Brandölen etc.; sie treibt aus dem kohlensauren *Kali* und *Natron* unter Aufbrausen die Kohlensäure aus; sie ist aber ohne Wirkung auf kohlensauren Baryt. Das *melangallussaure Kali*, erhalten durch Sieden einer Kalilösung mit einem Ueberschuss von Melangallussäure, reagirt neutral auf Pflanzenfarben und bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von *Baryt*, *Strontian*, *Kalk*, *Bittererde*, von *Eisen-*, *Zink-*, *Blei-*, *Kupfer- und Silberoxyd.*

§. 660. *Zusammenstellung der Verbindungen, welche durch Zersetzung des Galläpfelgerbstoffs gebildet werden:*

---

*) Die Wasser-freie Melangallussäure, berechnet aus der Silberverbindung, fand *Pelouze* zusammengesetzt aus:

C 72,86 H 3,18 O 23,92.

Die Zusammensetzung der Wasser-haltigen Säure ist nach *Pelouze*:

Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	28,33	29,21	29,17
	100,00	100,00	100,00.

Galläpfelgerbstoff	$C_{18}\ H_8\ O_{12}$.
Tannoxylsäure	$C_{15}\ H_8\ O_{11}$.
Tannomelansäure	$C_{14}\ H_6\ O_9$.
Melangallussäure	$C_{12}\ H_3\ O_3$.
Gallussäure	$C_7\ H_3\ O_5$.
Ellagsäure	$C_7\ H_2\ O_4$.
Para-Ellagsäure	$C_7\ H_2\ O_4$.
Brenzgallussäure	$C_6\ H_3\ O_3$.

Catechugerbstoff.

Catechugerbsäure. Acidum mimotannicum. Tanningensäure.

$C_{18}\ H_8\ O_8$ *).

Atomgewicht: H = 1 . 180. O = 100 . 1500.

100 Theile: C 60,00 H 4,44 O 35,56.

Berzelius: Lehrbuch 6; 250.

Pelouze: Annal. der Pharmaz. 10; 385.

§. 661. *Vorkommen.* Der Catechugerbstoff findet sich in dem *Catechu* oder der *Terra japonica*, ein Pflanzenextract, welches von mehreren Pflanzen in Ostindien dargestellt wird. Das *Bombay-Catechu* wird durch Auskochen der Früchte von der Areca-Palme (Areca Catechu) erhalten. Das *bengalische* Catechu soll von Acacia oder Mimosa Catechu stammen; eine dritte Sorte hat den Namen *Gambir*, und soll von Nauclea Gambir erhalten werden. Der Catechugerbstoff soll nach *Runge* im Catechu an eine eigenthümliche Basis gebunden sein. Ob der Catechugerbstoff noch in andern Pflanzen vorkommt, ist nicht bekannt.

§. 662. *Darstellung.* 1) Catechu wird mit Wasser-haltigem Aether auf die bei der Bereitung des Galläpfelgerbstoffs angegebene Weise extrahirt. Man erhält jedoch nicht, wie bei dem letztern, eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit, sondern nur eine, welche nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe den reinen Catechugerbstoff hinterlässt.

2) Nach *Berzelius* wird die wässerige filtrirte Lösung des Catechus zuerst mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, wodurch ein geringer Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt wird. Hierauf wird so lange concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Niederschlag von Schwefelsäure und Gerbstoff gebildet wird.

---

*) Nach *Pelouze* ist die Formel für den Catechugerbstoff: $C_{18}\ H_9\ O_8$. Derselbe nahm aber auch im Galläpfelgerbstoff 8 At. H an. Die Resultate seiner Analyse sind mir nicht bekannt.

Derselbe wird auf einem Filter mit verdünnter Schwefelsäure von gleichem Säuregehalt, wie die durchgelaufene Flüssigkeit, ausgewaschen, dann zwischen Löschpapier stark ausgepresst und in kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie ab; dieselbe wird durch Filtriren entfernt, und die klare, rothgelbe Flüssigkeit so lange mit fein zerriebenem kohlensaurem Bleioxyd in kleinen Quantitäten vermischt, als noch ein Aufbrausen erfolgt, und bis eine Probe mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr bewirkt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf im Luft-leeren Raume verdunstet.

§. 663. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Der Catechugerbstoff besitzt eine gelbliche Farbe, einen rein zusammenziehenden Geschmack, und verhält sich im Allgemeinen wie der Galläpfelgerbstoff. Bei der *trockenen Destillation* backt er zu einem Klumpen zusammen, und gibt eine ungefärbte brenzliche Flüssigkeit, welche Eisenoxydsalze mit graugrüner Farbe fällt und von kaustischem Kali braun gefärbt wird. Wird eine *verdünnte Auflösung von Catechugerbstoff* an der *Luft* stehen gelassen, so färbt sie sich nach und nach ganz dunkelroth, und wird die Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine durchsichtige, gesprungene, dunkelrothe Substanz zurück, welche sich nicht mehr ganz in Wasser löst. Der unlösliche Theil gleicht ganz der Substanz, welche beim Catechu nach der Extraction mit Aether oder Wasser zurückbleibt. Welche Zersetzung der Catechugerbstoff durch den Sauerstoff der Luft erleidet, und welche Produkte gebildet werden, ist nicht bekannt. In dem Catechurückstand findet sich neben andern Stoffen Catechusäure vor, und es wäre daher möglich, dass die letztere aus dem Catechugerbstoff auf gleiche Weise entstehe, als die Gallussäure aus dem Gallusgerbstoff. Einige Untersuchungen von *Svanberg* (Pogg. Annal. 39; 162) haben jedoch in dieser Beziehung kein günstiges Resultat gegeben. 1 At. Catechugerbstoff und 8 At. Sauerstoff könnten geben: 1 At. Catechusäure und 4 At. Kohlensäure.

1 At. Catechugerbstoff		1 At. Catechusäure	$C_{14}\ H_6\ O_6$
$C_{18}\ H_8\ O_8$	=	4 „ Kohlensäure	$C_4\ \ O_8$
+ O_8		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
$C_{18}\ H_8\ O_{16}$.			$C_{18}\ H_8\ O_{16}$.

Auch hat die Catechusäure viele Eigenschaften der Gallussäure.

§. 664. *Verbindungen des Catechugerbstoffs mit den Säuren.* Mit den Mineralsäuren verbindet sich der Catechugerbstoff wie

der Galläpfelgerbstoff zu Verbindungen, welche sich in reinem Wasser lösen, aber in einem Ueberschuss der Säure sich ausscheiden. Die Verbindungen mit dem Catechugerbstoff sind jedoch viel löslicher, auch in saurem Wasser, als die des Galläpfelgerbstoffs, und bedürfen daher eine grössere Menge und eine concentrirtere Säure zur Ausfällung als diese. Die Verbindungen sind nicht näher untersucht.

§. 665. *Verbindungen des Catechugerbstoffs mit den Basen.* Auch gegen die Salzbasen verhält sich der Catechugerbstoff im Allgemeinen wie der Galläpfelgerbstoff. Bei überschüssiger Basis und bei Zutritt der Luft werden die Verbindungen noch leichter als die mit dem Galläpfelgerbstoff zersetzt, und können desshalb kaum getrocknet werden. Die *Kaliverbindung* ist in Wasser löslich, und bleibt genau neutralisirt nach dem Eintrocknen als dunkelbraunes, gesprungenes Extract zurück. Die Lösung fällt bei Zusatz einer Säure die Leimlösung. Zu den *alkalischen Erden* verhält sich der Catechugerbstoff, wie der Galläpfelgerbstoff; die neutralen Verbindungen zersetzen sich sehr schnell. Werden die *Blei-* und *Kupferverbindungen* mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine schäumende Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich die Schwefelmetalle nur schwer absetzen. *Eisenoxydsalze* geben mit Catechugerbstoff einen *graugrünen*, *Brechweinstein keinen Niederschlag.* Zu *Stärke*, den *Proteïn-Verbindungen* und zu *Leim* verhält sich der Catechugerbstoff, wie der Galläpfelgerbstoff.

§. 666. *Unterscheidung des Catechugerbstoffs von Galläpfelgerbstoff.* Durch das Verhalten zum *Eisenoxyd* und *Brechweinstein* unterscheiden sich beide bestimmt von einander. Beide können als 2 Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals betrachtet werden.

Catechugerbstoff $C_{18}\ H_8 + O_8$.
Galläpfelgerbstoff $C_{18}\ H_8 + O_{12}$.

Sind die Gerbstoffe gepaarte Verbindungen, so können entweder die Paarlinge oder die mit dem Paarling verbundenen Säuren verschiedene Oxyde eines Radicals sein.

§. 667. *Gerbstoffe*, welche wie der Catechugerbstoff die *Eisenoxydsalze* mit *graugrüner Farbe* fällen, finden sich: in *Artemisia vulg. Absynthium Matricaria*, *Verbena off.*, *Calendula*, *Urtica dioïca*, in der Wurzel von *Rathania* etc. Diese Gerbstoffe sind jedoch noch nicht untersucht.

Catechusäure. $\overline{Ca}$.

Catechin. Acidum catechucicum. Tanningensäure (Büchner).

In Verbindung mit Bleioxyd: $C_{14} H_6 O_6$.

Atomgewicht: H = 1 . 138. O = 100 . 1725.

Bei 100° getrocknet: $C_{14} H_6 O_6 + aq$.

100 Theile: C 57,61 H 4,70 O 37,69.

Im Luft-leeren Raume getrocknet: $C_{14} H_6 O_6 + 3\ aq$.

100 Theile: C 51,39 H 5,39 O 43,22 *).

Geschmolzen: $C_{14} H_6 O_6$ (?).

Svanberg: Pogg. Annal. 39; 167.

Büchner: Entdeckungen über die Gerbsäure. Frankfurt 1833. 8.

Dallström: Berzelius Jahresbericht 14; 235.

Wackenroder: Annal. der Pharmaz. 31; 72, und 37; 306.

R. Hagen: ibid. 37; 336.

Const. Zwenger: ibid. 320.

§. 668. *Vorkommen.* Die Catechusäure ist bis jetzt nur im Catechu gefunden worden, und es ist noch zweifelhaft, ob dieselbe aus dem Catechugerbstoff erhalten werden kann (§. 663).

---

*) Die Catechusäure ist von *Svanberg, Zwenger* und *Hagen* analysirt worden. *Svanberg* fand sie zusammengesetzt aus:

			gefunden.	
15 At.	Kohlenstoff	62,94	62,53	C = 6,13.
6 ,,	Wasserstoff	4,11	4,72	
6 ,,	Sauerstoff	32,95	32,75	
		100,00	100,00.	

Zwenger fand die bei 100° getrocknete Säure zusammengesetzt aus:

				gefunden.		
20 At.	Kohlenstoff	120	59,871	59,489	59,388	59,495
10 ,,	Wasserstoff	9	4,886	4,806	5,111	5,276
9 ,,	Sauerstoff	72	35,244	35,705	35,501	35,229
		201	100,000	100,000	100,000	100,000.

Wird die bei 100° getrocknete Säure geschmolzen, wobei ein Gewichtsverlust von 4,244 bis 4,89 % statt findet, so besteht sie nach *Zwenger* aus:

				gefunden.		
20 At.	Kohlenstoff	120	62,627	62,021	62,242	62,383
9 ,,	Wasserstoff	9	4,600	4,841	4,874	4,785
8 ,,	Sauerstoff	64	32,773	33,138	32,884	32,832
		193	100,000	100,000	100,000	100,000.

Die Formeln sind daher nach *Zwenger:*

Geschmolzene Säure: $C_{20} H_9 O_8$.

Bei 100° getrocknet: $C_{20} H_9 O_8 + aq$.

§. 669. *Darstellung.* 1) Bengalisches Catechu (nicht das von *Bombay*) wird 24 Stunden lang zur Extraction des Gerbstoffs mit kaltem Wasser digerirt, und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die während des Erkaltens sich ausscheidende, gelblich gefärbte Catechusäure wird auf einem Filter gesammelt, einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann in dem 6fachen Gewicht heissem Wasser unter Zusatz von gereinigter Knochenkohle (alkalische Kohle, z. B. Blutkohle, darf nicht angewandt werden) aufgelöst. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Catechusäure ganz weiss ab. Sie wird auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann schnell auf Fliesspapier gelegt, und unter dem Recipienten der Luftpumpe ausgetrocknet (*Wackenroder*).

2) *Zwenger* stellt die Catechusäure auf folgende Weise dar: Sehr fein gepulvertes Catechu von Nauclea Gambir gewonnen, wird auf einem Trichter so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als das ablaufende Wasser noch sauer reagirt und gefärbt

---

Nach *Hagen* ist die Zusammensetzung der im Luft-leeren Raume getrockneten Säure folgende:

				gefunden.			
14 At. Kohlenstoff	84	51,39	52,122	52,229	51,645	51,459
9 „ Wasserstoff	9	5,39	5,472	5,485	5,685	5,676
9 „ Sauerstoff	72	43,22	42,406	43,286	42,670	42,865
	165	100,00	100,000	100,000	100,000	100,000.

Bis auf 100⁰ erhitzt verliert sie 2 At. Wasser, und besteht dann nach *Hagen* aus:

			gefunden.	
14 At. Kohlenstoff	84	57,61	57,424	57,866
7 „ Wasserstoff	7	4,70	5,277	5,142
7 „ Sauerstoff	56	37,69	37,299	36,992
	147	100,00	100,000	100,000.

In Verbindung mit Blei verliert sie noch 1 At. Wasser. Demnach sind die Formeln:

Wasserfreie Catechusäure: $C_{14}\ H_6\ O_6$.
Bei 100^0 getrocknet: $C_{14}\ H_6\ O_6 + HO$.
Bei gewöhnlicher Temperatur: $C_{14}\ H_6\ O_6 + HO + 2\ aq$.

Die Abweichungen in den Analysen der verschiedenen Chemiker sind zu gross, als dass Beobachtungsfehler vorausgesetzt werden können. Wahrscheinlich war die von *Svanberg* und *Zwenger* analysirte Säure nicht ganz rein, wenn nicht in den verschiedenen Catechusorten verschiedene Säuren enthalten sind.

erscheint. Das ausgewaschene Catechu wird in kochendem Weingeist gelöst, filtrirt, und das Filtrat bis auf $\frac{1}{3}$ des frühern Volumens verdunstet (nicht abdestillirt, weil die Masse sehr stark stösst), worauf die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem gelbbraunen Brei erstarrt. Dieser Brei wird zwischen Leinwand stark ausgepresst, dann in kochendem Wasser gelöst und filtrirt; beim Erkalten fällt die Catechusäure ziemlich weiss nieder. Sie wird abermals in kochendem Wasser gelöst, und aus der Lösung durch essigsaures Bleioxyd präcipitirt. Das erhaltene gelb gefärbte catechusaure Bleioxyd wird schnell ausgewaschen, dann in einem Kolben mit dem dreifachen Volumen Wasser übergossen, und bei einer Temperatur von 60—80° durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der warm filtrirten Lösung setzt sich während des Erkaltens die Säure vollkommen weiss ab. Sie wird nach dem Auswaschen nochmals durch Erkalten aus der heissen wässrigen Lösung abgeschieden, dann zwischen Fliesspapier stark ausgepresst, und im Luft-leeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet.

3) Nach *Hagen* wird fein gepulvertes bengalisches Catechu mit dem 3fachen Gewichte kaltem Wasser übergossen, und 2 bis 3 Tage unter öfterm Umrühren mit demselben in Berührung gelassen. Der ungelöste Rückstand wird von der braunen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, stark ausgepresst und dann in kochendem Wasser gelöst. Zu der filtrirten Flüssigkeit wird so lange essigsaures Bleioxyd gesetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entsteht; derselbe wird durch Filtration getrennt, und aus dem Filtrat die Catechusäure durch Bleiessig gefällt. Aus dem catechusauren Bleioxyd wird nach der Methode von *Zwenger* die reine Catechusäure gewonnen.

§. 670. *Eigenschaften.* Die Catechusäure bildet vollkommen weisse, schwach Seiden-glänzende, blättrige Stücke ohne Krystallisation. Sie kann aber durch langsames Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten werden; es bilden sich dann Büschel von feinen, zugespitzten Nadeln, deren Grundform nach *Wackenroder* wahrscheinlich ein schiefes rhombisches Prisma ist. Wird ein Tropfen der halb erkaltenden Lösung auf ein Uhrglas gebracht, so vereinigen sich die Nadeln zu einem dem Spinngewebe ähnlichen Geflechte. Jedoch auch die Seiden-glänzende Masse zeigt sich unter dem Microscope als aus feinen Nadeln bestehend. Wird die trockene Catechusäure mit dem doppelten Volumen kaltem Wasser zusammengebracht, so saugt sie dasselbe schnell auf, und quillt zu einem dicken Brei auf. Die bedarf nach *Zwenger*

1133 Theile Wasser von 17⁰ (nach *Büchner* sollen 16000 Theile Wasser nur 1 Theil lösen) und 3 bis 4 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Aus der heiss gesättigten Lösung wird sie durch kaltes Wasser grösstentheils, aber nur langsam wieder niedergeschlagen. Die noch warme Lösung reagirt nach *Wackenroder* deutlich sauer; nach *Zwenger* hingegen soll keine saure Reaction beobachtet werden. Sie löst sich ferner in 5 bis 6 Theilen kaltem und 2 bis 3 Theilen kochendem Weingeist, in 120 Theilen kaltem und in 78 Theilen kochendem Aether. Auch in Essigsäure und warmer Salzsäure ist sie leicht löslich. Nach *Zwenger* besitzt sie einen bittern, schwach adstringirenden Geschmack; nach *Wackenroder* ist sie aber Geschmack-los. Sie schmilzt bei sehr gelinder Wärme ohne Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, Wasserklaren, rissigen, harten und spröden Masse erstarrt (*Wackenroder* und *Zwenger*). Die frisch bereitete, mässig concentrirte, wässerige Lösung von Catechusäure fällt *nicht die Leimlösung*.

§. 671. *Zersetzungen*. 1) Wird die Catechusäure bis auf 207⁰ erhitzt, so schmilzt sie unter starkem Aufblähen; es entwickeln sich entzündliche Dämpfe von eigenthümlich durchdringendem Geruch, während eine voluminöse glänzende Kohle zurückbleibt, die sehr schwer, aber vollständig verbrennt. Wird die Erhitzung in einer Retorte vorgenommen, und die Säure rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser mit schweren, weissen Dämpfen nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd. In der Vorlage sammelt sich eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche sauer reagirt und *Brenzcatechinsäure* aufgelöst enthält. Wird sie in einer unten zugeschmolzenen, Knie-förmig gebogenen Glasröhre erhitzt, so färbt sie sich vor dem vollständigen Schmelzen roth; dabei entwickelt sich viel Gas und nicht sauer reagirendes Wasser. Sie erscheint nun blasig und erstarrt beim Erkalten zu einer röthlichbraunen, rissigen Masse. Wird sie länger erhitzt, so färbt sie sich unter starkem Aufblähen braun und schwarz, und gibt Dämpfe von Brenzcatechin, welche sich zu einem farblosen, Oel-artigen, sauren Destillat verdichten. Wird die Erhitzung noch weiter fortgesetzt, so geht unter sehr starkem Aufblähen, neben Brenzcatechin, noch brenzliches Oel über, während viel Kohle zurückbleibt.

1 At. Catechusäure $C_{14}H_6O_6$ =
- 2 At. Brenzcatechin $C_{12}H_6O_4$
- 2 ,, Kohlenoxyd $C_2\ \ O_2$

$C_{14}H_6O_6$. *(Hagen.)*

oder:

1 At. Catechusäure $C_{20}H_{10}O_9$ =
- 3 At. Brenzcatechin $C_{18}H_9O_6$
- 2 ,, Kohlenoxyd $C_2\ \ O_2$
- 1 ,, Wasser $H\ O$

$C_{20}H_{10}O_9$. *(Zwenger.)*

2) Im vollkommen trockenen Zustande erleidet die Catechusäure an der Luft keine Veränderung; im feuchten hingegen und in der wässerigen Lösung wird sie sehr leicht zersetzt. Sie färbt sich zuerst citronengelb, dann roth und zuletzt braun. Wird die Lösung eingedampft, so trocknet sie zu einer rothen, gesprungenen, Extract-artigen Masse ein, welche sich mit Leichtigkeit in Wasser löst.

3) Eine Auflösung von Catechusäure in überschüssiger reiner Kalilösung wird an der Luft schnell roth, dunkelroth und zuletzt schwarz. Dabei wird Sauerstoff absorbirt und kohlensaures und *japonsaures Kali* gebildet. Wird statt reines Kali, kohlensaures angewandt, so bildet sich rubinsaures Kali *(Svanberg)*.

1 At. Catechusäure $C_{14}H_6O_6$
\+ 4 ,, Sauerstoff O_4
$C_{14}H_6O_{10}$ =
- 1 At. Japonsäure $C_{12}H_4O_4$
- 2 ,, Kohlensäure $C_2\ \ O_4$
- 2 ,, Wasser H_2O_2

$C_{14}H_6O_{10}$.

und:

$1\frac{1}{2}$ At. Catechusäure $C_{21}H_9O_9$
\+ 9 ,, Sauerstoff O_9
$C_{21}H_9O_{18}$ =
- 1 At. Rubinsäure $C_{18}H_6O_9$
- 3 ,, Kohlensäure $C_3\ \ O_6$
- 3 ,, Wasser H_3O_3

$C_{21}H_9O_{18}$.

Ferner sind:

$1\frac{1}{2}$ At. Japonsäure $C_{18}H_6O_6$
\+ 3 ,, Sauerstoff O_3
= 1 ,, Rubinsäure $C_{18}H_6O_9$.

4) Mässig concentrirte Salpetersäure löst die Catechusäure schon in der Kälte und rasch in der Wärme mit gelbrother Farbe auf. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser rein gelb, und enthält Kleesäure *(Wackenroder)*. Mit *Königswasser* soll die Catechusäure ein Rost-gelbes Pulver geben, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist. *Chlor* entfärbt nach *Wackenroder* die Lösung der Säure unter vollkommener Zersetzung nach einiger Zeit vollständig. *Chlorgoldkalium* wird in der Wärme

reducirt; ebenso *Chlorplatinkalium* unter Bildung von Japonsäure.

Saures chromsaures Kali gibt mit Catechusäure sogleich eine gelbe Flüssigkeit, und bald darauf einen starken, gelbbraunen Niederschlag, welcher sich weder in Kali noch in Salzsäure löst, selbst nicht beim Kochen.

5) Von concentrirter *Schwefelsäure* wird die Catechusäure in der Kälte mit Wein-gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen wird die Auflösung schön und intensiv Purpur-roth, und bei stärkerm Erhitzen dunkel-Purpurroth. Die Lösung gibt beim Vermischen mit Wasser keinen Niederschlag. Wird aber die rothe Lösung längere Zeit erhitzt, so wird sie schwarz und gibt mit Wasser einen Niederschlag von Huminsäure *(Wackenroder)*.

§. 672. *Verbindungen.* Die Catechusäure ist eine schwache Säure und treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen. Wird Catechusäure in *kohlensaurem Kali* gelöst, so geht nicht eher die Kohlensäure fort, als bis die Säure in so grosser Menge zugesetzt wurde, dass beim Erkalten ein Theil herauskrystallisirt. Dieser Versuch muss bei abgehaltener Luft am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorgenommen werden. Die catechusauren Salze der *Alkalien*, der *alkalischen Erden* und der meisten *Metalloxyde* sind in Wasser und in Essigsäure leicht löslich. Im aufgelösten Zustande verwandeln sie sich in japon- und rubinsaure Salze (§. 671. 3), oder auch in humin- und ulminsaure. Die *leicht oxydirbaren Metalloxyde*, wie *Eisenoxyd* und *Quecksilberoxyd*, scheinen nur als *Oxyd-oxydulsalze* mit der Catechusäure verbindbar zu sein, während die *leicht reducirbaren*, wie *Silberoxyd* zu *Metall* reducirt werden. Nach *Wackenroder* wird die Catechusäure von reinem *Kali* und *Natron* bei abgehaltener Luft farblos aufgelöst, und kann aus der klaren Lösung durch Säuren wieder niedergeschlagen werden.

Catechusaures Ammoniak. Trockne Catechusäure absorbirt Ammoniakgas und gibt mit demselben eine Verbindung, welche das Ammoniak bei gelinder Erwärmung vollständig verliert. Hat die Säure das Ammoniak im Luft-leeren Raume wieder verloren, so löst sie sich sogleich darauf noch in kaltem Wasser; allein wenige Augenblicke nachher geht sie wieder in den frühern Zustand über, und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden *(Svanberg)*.

Wird die Catechusäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, so zerfliesst sie, in Ammoniakgas gebracht, sehr schnell zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird die Lösung in dünner Lage, am besten im Luft-leeren Raume, verdampft, so bleibt catechusaures

Ammoniak in Gestalt einer farblosen, durchsichtigen, Gummiartigen Masse zurück; beim langsamen Verdunsten an der Luft tritt Zersetzung ein. Eine lauwarme wässrige Lösung der Catechusäure genau mit Ammoniak gesättigt und dann an der Luft stehen gelassen, färbt sich nach und nach braunroth, wie die Lösung derselben in Alkalien *(Wackenroder)*.

Eine warme, gesättigte, wässrige Lösung von Catechusäure gibt mit *Baryt-* und *Kalkwasser*, *neutralem* und *basisch essigsaurem Bleioxyd*, *salpetersaurem Quecksilberoxyd* und *Sublimat weisse Niederschläge*. Der Niederschlag, welcher mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gebildet wird, ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, derjenige mit *Bleiessig* unlöslich *).

Salpetersaures Quecksilberoxydul u. *Chlorgold* werden von der Catechusäure reducirt. Gegen die *Eisensalze* verhalten sich, wie schon angegeben wurde, die Catechusäure und ihre Salze ähnlich, wie Galläpfelgerbstoff und Gallussäure. Die Oxydulsalze werden, wenn sie etwas Oxydsalz wie gewöhnlich enthalten, sogleich schwarzblau gefällt. Das Oxyd wird zu Oxyd-oxydul reducirt, welches sich mit der nicht zersetzten Säure zu einer stark gefärbten Verbindung vereinigt. Ist das Oxydsalz im Ueberschuss, so wird die Säure ganz zerstört (*Wackenroder*, man vergleiche dessen Abhandlung l. c.).

§. 673. *Unterscheidung der Catechusäure von der Gallussäure.* Wird zu einer Auflösung von reinem, neutralem, schwefelsaurem Eisenoxydul essigsaures Natron gesetzt, so gibt *Catechusäure* sogleich einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich leicht und vollständig in Essigsäure zu einer grau-grünlichen Flüssigkeit löst. *Gallussäure* hingegen bewirkt nur eine asurblaue Färbung, und erst nach einiger Zeit scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit ein blauer Niederschlag aus (*Wackenroder* S. 724).

---

*) Die letztere Verbindung fand *Hagen* zusammengesetzt aus:

				gefunden.	
14 At. Kohlenstoff	84	23,60		22,711	21,997
6 „ Wasserstoff	6	1,65		1,933	1,734
6 „ Sauerstoff	48	13,23		13,409	14,082
2 „ Bleioxyd	224	61,52		61,947	62,187
	362	100,00		100,000	100,000.

2 PbO, $C_{14}H_6O_6$.

Brenzcatechin.

Brenzcatechinsäure.

Sublimirt: $C_6 H_3 O_2 = C_6 H_2 O + HO$.

Atomgewicht: H = 1 . 55. O = 100 . 687,5.

100 Theile: C 65,45 H 5,45 O 29,10 *).

Zwenger: Annal. der Pharmaz. 37; 327.

§. 674. *Bildung und Darstellung.* Das Brenzcatechin bildet sich bei der trockenen Destillation der Catechusäure (§. 671). Um sie darzustellen, wird Catechu in einer Retorte, welche nicht mehr als zu $\frac{1}{4}$tel damit angefüllt werden darf, einer trockenen Destillation unterworfen, und dieselbe so lange fortgesetzt, als noch flüchtige Stoffe entweichen. Das Destillat wird bei einer Temperatur von 30⁰ bis zur Krystallbildung abgedampft, und das brenzliche Oel, welches sich dabei absetzt, durch Filtration getrennt. Beim Erkalten verwandelt sich das Ganze in eine schwarze, krystallinische Masse, welche durch Sublimation gereinigt wird. Dieselbe wird am besten mit kleinen Quantitäten auf einer Porcellanschaale, welche mit einem Uhrglase oder einem Trichter bedeckt ist, vorgenommen, und so oft wiederholt, bis sich das Sublimat nicht mehr färbt, wenn es längere Zeit an der Luft gelassen wird.

§. 675. *Eigenschaften.* Das Brenzcatechin sublimirt gewöhnlich in breiten, stark glänzenden, weissen Blättchen, die im Aeussern viel Aehnlichkeit mit Benzoesäure haben; bisweilen bilden sich auch, namentlich im Anfang der Sublimation, kleine rhomboëdale Prismen. Es besitzt eine scharf bittern und brennenden Geschmack, und einen schwach brenzlichen Geruch. Bei 126^0 schmilzt es; es sublimirt aber schon in viel niederer Temperatur. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Die Lösungen zeigen keine saure Reaction, und werden sie verdunstet, so bleibt nur eine krystallinische Masse. In Schwefelsäure und Salzsäure löst sich das Brenzcatechin ohne Zersetzung auf und wird durch Wasser wieder gefällt.

---

*) *Zwenger* fand die sublimirte Säure zusammengesetzt aus:

		gefunden.			
Kohlenstoff	65,889	65,614	65,200	65,836	
Wasserstoff	5,378	5,680	5,433	5,681	C = 6,13.
Sauerstoff	28,733	28,716	29,367	28,483	
	100,000	100,000	100,000	100,000.	

In Verbindung mit Bleioxyd verliert die Verbindung 2 At. Wasser.

§. 676. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Die wässerige Lösung des Brenzcatechins färbt sich an der Luft röthlich, und kann nicht ohne Zersetzung abgedampft werden.

2) Bei der Sublimation des Brenzcatechins bleibt, selbst bei dem vorsichtigsten Erhitzen, ein schwarzer Rückstand. Derselbe enthält eine eigenthümliche Verbindung, deren Eigenschaften weiter unten beschrieben sind.

3) *Salpetersäure* zersetzt es unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure.

4) Mit *wässerigen Alkalien* in Berührung gebracht, zersetzt es sich augenblicklich; die Lösung ist anfangs rein gelb, später dunkler, mit einem Strich ins Dunkelgrüne, was besonders beim Verdünnen der Flüssigkeit der Fall ist; zuletzt wird sie ganz schwarz. Wird das Brenzcatechin in einem Glasrohre über Quecksilber mit *trockenem Ammoniak* zusammengebracht, so wird es schnell absorbirt; die Verbindung ist aber nicht beständig. Mit *kohlensauren Alkalien* in Berührung gebracht, erleidet es dieselbe Zersetzung, wie mit den reinen Alkalien, ohne Abscheidung von Kohlensäure.

5) *Essigsaurer Baryt und Kalk* zeigen keine Reaction. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkt eine dunkelgrüne Färbung, und nach langem Stehen einen dunklen Niederschlag. *Eisenchlorid* gibt concentrirt einen schwarzen Niederschlag; verdünnt entsteht eine intensiv grüne Färbung, die nach einiger Zeit immer dunkler wird; zuletzt entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederschlag. Mit *neutralem essigsaurem Bleioxyd* entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet Wasser-frei ist, sich an der Luft nicht verändert, in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Essigsäure ist. Er besteht aus:

				gefunden.	
6 At.	Kohlenstoff	36	23,183	23,221	23,287
2 „	Wasserstoff	2	1,261	1,350	1,341
1 „	Sauerstoff	8	5,056	5,407	5,385
1 „	Bleioxyd	112	70,500	70,022	69,987
		158	100,000	100,000	100,000.

$PbO, C_6 H_2 O$.

Essigsaures Kupferoxyd mit Brenzcatechin zusammengebracht, bringt sogleich eine braune Färbung hervor, und später setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag ab. Mit *salpetersaurem Silberoxyd* entsteht ein grünlicher Niederschlag, gemengt mit metallischem Silber. *Chlorgold* bewirkt augenblicklich einen dunkelbraunen Niederschlag, Chlorplatin hingegen im Anfang

keine Reaction; nach einiger Zeit jedoch wird die Flüssigkeit grün, und später bildet sich ein grün-bläulicher Niederschlag, der augenblicklich beim Erwärmen der Lösung entsteht.

Wird die *schwarze Substanz, welche bei der Sublimation des Brenzcatechins* jedesmal zurückbleibt, so lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis keine Sublimation von Brenzcatechin mehr statt findet, und dann mit kochendem Wasser behandelt, so bildet sich eine braune Lösung, während ein Harz-artiger Körper zurückbleibt. Wird die Lösung verdunstet, so findet eine theilweise Zersetzung statt, es bildet sich eine Haut von schwarzer Farbe und es bleibt ein schwarzbrauner Rückstand. Wird derselbe in Weingeist gelöst, und die Lösung bei niederer Temperatur verdunstet, so bleibt ein gelber, unkrystallisirbarer, in dünnen Schichten halb durchsichtiger Körper, der in Weingeist, Wasser und Aether leicht mit schwachgelber Farbe löslich ist. Die Lösungen reagiren nicht sauer.

Die wässerige Lösung dieses Körpers färbt sich an der Luft, unter Absorption vom Sauerstoff, nach und nach grün. Wird die grüne Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine gelblich-grüne Masse, welche in Wasser mit gelber, schwach grünlicher Farbe löslich ist. Wird die Substanz in kohlensauren Alkalien bei Zutritt der Luft gelöst, so entsteht sogleich eine grüne Färbung, welche nach längerm Stehen in rein gelb übergeht. Eine Säure bewirkt in der grünen Lösung einen braunen, flockigen Niederschlag.

Kalk und *Baryt* erzeugen grüne Niederschläge. *Essigsaures Kali* und *Natron, essigsaurer Baryt* und *Kalk* geben keine Reactionen. Mit *essigsaurem Bleioxyd* entsteht ein weisser Niederschlag, der sich schnell grün färbt. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bringt im Anfang eine sehr schwach dunkle Trübung hervor, und nach und nach setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab. *Eisenchlorid* bewirkt eine dunkelgrüne, fast schwarze Färbung, und nach einiger Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt einen braunen, flockigen Niederschlag hervor.

Rubinsäure und Japonsäure.

Svanberg: Pogg. Annal. 39; 172 und 168.

§. 677. ***Rubinsäure*** **$C_{18}\ H_6\ O_9$. Die Rubinsäure bildet sich, wenn eine Auflösung von Catechusäure in kohlensaurem Kali der Luft ausgesetzt wird. Die dunkelgefärbte Lösung wird freiwillig oder im Luft-leeren Raume neben Schwefelsäure verdunstet, sodann die trockene Masse sehr fein gepulvert und eine Zeit lang mit kaltem Wasser stehen gelassen. Das Gelöste, vom Ungelösten abfiltrirt, wird mit Essigsäure versetzt, um die Kohlensäure des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalis**

auszutreiben. Die genau gesättigte Lösung wird schnell mit Weingeist vermischt, und dabei die Luft so viel als möglich abgehalten, weil sonst Japonsäure gebildet wird. Der Niederschlag, welchér entsteht, ist rubinsaures Kali.

Die Rubinsäure ist nicht in reinem Zustande bekannt. Wird eine Lösung von rubinsaurem Kali durch Salzsäure gefällt, und die abgeschiedene Säure nach dem Trocknen analysirt, so ergibt sich die Zusammensetzung der Japonsäure.

	1 At.	Rubinsäure	$C_{18}\ H_6\ O_9$	=	1 At. Japonsäurehydrat	$C_{12}\ H_6\ O_6$
+	9 „	Sauerstoff	O_9		6 „ Kohlensäure	$C_6\ \ O_{12}$
			$C_{18}\ H_6\ O_{18}$.			$C_{18}\ H_6\ O_{18}$.

Das *rubinsaure Kali* fällt die *Erd- und Metallsalze* mit rother Farbe. Die Niederschläge lösen sich etwas beim Auswaschen, wenn sie von dem hinzugesetzten Erd- und Metallsalz grösstentheils befreit sind.

Svanberg analysirte die *Silberverbindung* und berechnete aus dem Resultate die Zusammensetzung der Rubinsäure. Sie besteht aus:

				gefunden.	
18 At.	Kohlenstoff	108	58,12	59,12	
6 „	Wasserstoff	6	3,19	3,42	C = 6,113.
9 „	Sauerstoff	72	38,28	37,46	
		186	100,00	100,00.	

§. 678. *Japonsäure* $C_{12}\ H_4\ O_4 + aq$. Die Japonsäure bildet sich durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Catechusäure und Rubinsäure (§. 671). Um sie zu erhalten, wird die Catechusäure in einem Ueberschuss von wässerigem Kali gelöst, und die Lösung mehrere Tage in der Wärme und bei Luftzutritt stehen gelassen. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, und hierauf fast zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Weingeist übergossen, welcher das essigsaure Kali löst· Das saure japonsaure Kali, welches zurückbleibt, wird einigemal mit Weingeist ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss versetzt. Die Japonsäure scheidet sich aus, weil sie in Wasser nur unbedeutend löslich ist; ist aber Salzsäure im Ueberschuss, so bleibt Japonsäure gelöst. Sie ist schwarz; aus der heissen Lösung scheidet sie sich in schwarzen Körnern aus; die Lösung reagirt sauer. *Svanberg* fand sie zusammengesetzt aus:

								Aus der Silberverbindung.		
				gefunden.					gefunden.	
12 At. C	48	61,99		62,19	12 At. C		61,99		62,19	
5 „ H	5	4,22		4,26	4 „ H		4,22		4,26	
5 „ O	40	33,79		33,55	4 „ O		33,79		33,55	
	93	100,00		100,00.			100,00		100,00.	

$C_{12}\ H_4\ O_4 + aq.$

Die *japonsauren Salze* krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten, Gestalt-losen Massen ein. Das *neutrale Kalisalz* wird erhalten, wenn das saure in sehr concentrirtem Zustande mit ätzendem Kali gekocht und das überschüssige Kali durch Weingeist ausgezogen wird. Essigsäure schlägt die Japonsäure nicht nieder; wird aber die neutrale Verbindung mit einem Ueberschuss an Essigsäure abgedampft, so verwandelt sie sich in das saure Salz.

Das *japonsaure Kali* gibt schwarze, voluminöse, in verdünnter und kalter Salpetersäure unlösliche Niederschläge mit *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *Chloraluminium*, *Chlorberyllium* u. *Chloryttrium*. Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* gibt es einen tief dunkelgrünen und mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen schwarzen Niederschlag.

§. 679. *Vergleichung des Catechugerbstoffs mit der Catechusäure und deren Zersetzungsprodukten.* Das Brenzcatechin, die Rubin- und Japonsäure stehen in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander, wie die Gallussäure, die Brenzgallussäure, Tannoxylsäure und Tannomelansäure. Dagegen scheint die Catechugerbsäure nicht in den Beziehungen zur Catechusäure zu stehen, wie der Galläpfelgerbstoff zur Gallussäure. Auch wird nach *Stenhouse* bei der trockenen Destillation des Catechugerbstoffs weder Brenzgallussäure noch Brenzcatechin erhalten.

Catechugerbstoff	$C_{18}\ H_8\ O_8$.
Catechusäure	$C_{14}\ H_6\ O_6$.
Rubinsäure	$C_{18}\ H_6\ O_9$.
Japonsäure	$C_{12}\ H_4\ O_4$.
Brenzcatechin	$C_6\ H_2\ O$.

Ferner ist:

Brenzcatechin	$C_6\ H_2 + O = C_6\ H_2 + O$.
Japonsäure	$2\ (C_6\ H_2) + O_4 = C_6\ H_2 + O_2$.
Rubinsäure	$3\ (C_6\ H_2) + O_9 = C_6\ H_2 + O_3$.

und:

	2 At. Brenzcatechin	$C_{12}\ H_4\ O_2$
+	2 „ Sauerstoff	O_2
=	1 „ Japonsäure	$C_{12}\ H_4\ O_4$.

Kinogerbstoff.

Kinogerbsäure. Acidum coccotannicum.
Berzelius: Lehrbuch 9; 258.

§. 680. *Vorkommen.* Unter dem Namen *Kino* oder *Gummi Kino* kommt im Handel ein Gerbstoff-haltiges Extract vor, welches von mehreren Pflanzen gewonnen wird. Die Pharmacognosten unterscheiden: *Kinoverum* seu gambieense, welches von Pterocarpus erinaceus Lam., ein in Afrika wachsender Baum, erhalten werden soll; wird die Rinde des Baumes verwundet, so fliesst viel Saft aus, welcher erhärtet das Kino liefert; *Kino ostindicum*, für deren Mutterpflanze Erythrina monosperma angegeben wird; *Kino australe*, welches von Eucalyptus resinifera abstammen soll. *Guibourt* vermuthet, dass das ächte Kino von *Coccoloba uvifera*, eines auf Jamaica wachsenden Baumes erhalten werde.

§. 681. *Darstellung.* Nach *Berzelius* wird der Kinogerbstoff auf folgende Weise erhalten: Kino wird mit Wasser ausgelaugt, und aus der filtrirten Lösung der Gerbstoff durch Schwefelsäure gefällt. Der erhaltene röthlich gefärbte Niederschlag wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe keine Reaction mehr zeigt. Hierauf wird der Rückstand in kochendem Wasser gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten filtrirt, und zu derselben so lange Barytwasser gesetzt, bis sämmtliche Schwefelsäure gefällt, und eine Probe mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt. Sodann wird filtrirt, und das Filtrat im Luft-leeren Raume verdunstet.

§. 682. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Der Kinogerbstoff erscheint als eine rothe, durchsichtige, gesprungene Masse, welche in Wasser und Weingeist löslich, aber in Aether fast ganz unlöslich ist. Er besitzt einen rein zusammenziehenden Geschmack. Wird die Lösung in Wasser in offenen Gefässen abgedampft, oder einige Zeit an der Luft stehen gelassen, so setzt sich ein hellrother Körper ab, dessen Eigenschaften nicht näher bekannt sind. Bei der trockenen Destillation entsteht nach *Stenhouse* keine Brenzgallussäure. Salpetersäure verwandelt ihn vollständig in Kleesäure.

§. 683. *Verbindungen.* Der Kinogerbstoff wird aus seiner wässerigen Lösung *durch Säuren* leichter gefällt, als der Catechugerbstoff, und gleicht in dieser Beziehung dem Galläpfelgerbstoff. Der Niederschlag, welcher aus den Säuren und dem Kinogerbstoff besteht, löst sich wenig in kaltem Wasser. Mit

den *Eisenoxydsalzen* gibt er einen *grau-grünen* Niederschlag. *Brechweinstein* wird nach *Berzelius* reiner Kinogerbstoff *nicht* gefällt.

Der Kinogerbstoff ist noch sehr unvollständig untersucht.

Chinagerbstoff.

Chinagerbsäure. Acidum cinchotannicum.
Berzelius: Lehrbuch 6; 246.

§. 684. *Vorkommen und Darstellung.* In der Rinde der verschiedenen Chinasorten ist ein eigenthümlicher Gerbstoff, zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden, enthalten. Um denselben zu erhalten, wird Chinarinde mit Salzsäure-haltigem Wasser ausgezogen und der erhaltene Auszug mit Bittererdehydrat gekocht. Der erhaltene Niederschlag, welcher aus Gerbstoff, den Chinabasen und überschüssiger Bittererde besteht, wird in Essigsäure gelöst, und aus der filtrirten Lösung der Gerbstoff durch Bleiessig gefällt; das gerbsaure Bleioxyd wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene Lösung von Gerbstoff wird unter der Luftpumpe zur Trockne verdunstet, der hellgelb gefärbte trockene Rückstand in Aether gelöst, und durch Verdunsten des Aethers der reine Chinagerbstoff gewonnen *(Berzelius)*. Durch Aether kann aus der Chinarinde der Gerbstoff nicht ausgezogen werden.

§. 685. *Eigenschaften.* Der Chinagerbstoff besitzt eine schwach gelbliche Farbe, und löst sich leicht und vollständig in Wasser und Weingeist. Auch in Aether ist er löslich, wodurch er sich vom Kinogerbstoff unterscheidet. Er schmeckt rein zusammenziehend ohne die geringste Spur von Bitterkeit.

§. 686. *Zersetzungen.* Wird die Wein-gelb gefärbte wässrige Lösung des Chinagerbstoffs mit der Luft in Berührung gelassen, so wird Sauerstoff absorbirt, und es scheidet sich ein rother Körper aus, welcher *Chinaroth* genannt wird. Nach einiger Zeit ist sämmtlicher Gerbstoff verschwunden. Die Erscheinungen, welche bei der Zersetzung des Gerbstoffs eintreten, ob ebenso viel Kohlensäure gebildet, als Sauerstoff absorbirt wird, sind nicht untersucht. Das Chinaroth verhält sich jedoch wahrscheinlich zu Chinagerbstoff, wie die Gallussäure zum Galläpfelgerbstoff. Wird eine Lösung von Chinagerbstoff in Wasser in der Wärme verdunstet, so bleibt als Rückstand eine rothbraune Masse, welche grösstentheils aus einer Verbindung von Gerbstoff mit Chinaroth besteht, und in Wasser unlöslich ist.

§. 687. *Verbindungen. Zu den Säuren* verhält sich der Chinagerbstoff wie der Catechugerbstoff. Die Verbindungen lösen sich leichter, als die des Galläpfelgerbstoffs. Der Chinagerbstoff bedarf daher eine grössere Menge Mineralsäure zur Fällung, als der letztere.

Mit den *Salzbasen* bildet der Chinagerbstoff Salze, welche leicht und besonders bei Ueberschuss der Basis unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Kohlensäure zersetzt werden; sie nehmen dann eine rothe Farbe an. Die *Kaliverbindung* fällt nieder, wenn eine concentrirte Gerbstofflösung mit etwas kohlensaurem Kali zusammengebracht wird; sie ist in Wasser schwer löslich, und färbt sich bald roth.

Zu den *alkalischen* und *eigentlichen Erden*, so wie zu den *schweren Metalloxyden* verhält sich der Chinagerbstoff, wie der Galläpfelgerbstoff. *Brechweinstein* gibt mit demselben einen *starken grauen* Niederschlag; *Eisenoxydsalze* bewirken aber eine *graugrüne* Fällung. Auch gegen die organischen Verbindungen, wie *Stärke*, *Proteïn* und *Leim*, verhält er sich, wie der Galläpfelgerbstoff.

§. 688. *Chinaroth.* Das Chinaroth, welches durch Zersetzung des Chinagerbstoffs gebildet wird, hat in der Auflösung eine blassgelbe Farbe. Von der *Essigsäure* wird es, wenn es durch mehrmaliges Auflösen und Abdampfen gereinigt worden ist, mit rother Farbe gelöst, und aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Auch in Weingeist ist es etwas löslich. Die Auflösung in Alkalien färbt sich an der Luft tief dunkelroth. Das Verhalten dieses Stoffs in hoher Temperatur und zu den übrigen Reagentien ist nicht untersucht.

§. 689. *Theegerbstoff.* Der schwarze und grüne Thee enthält ausser Gerbstoff noch Gallussäure, und färbt desshalb die Eisenoxydsalze schwarzblau. Der von der Gallussäure befreite Gerbstoff gibt bei der trockenen Destillation keine Brenzgallussäure; der Theegerbstoff gibt mit den Säuren Verbindungen, welche sich leichter lösen, als die mit Galläpfelgerbstoff. *Eisenoxydsalz* wird graugrün und *Brechweinstein* weiss gefällt (*Stenhouse*).

Kaffeegerbstoff. Der rohe Kaffee wird mit Wasser ausgekocht, und die filtrirte Lösung mit Bleiessig gefällt (in der Lösung bleibt das Caffeïn). Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Luft-leeren Raume verdunstet. Der Rückstand wird mit Weingeist behandelt, welcher den Gerbstoff löst, und ein weisses Pulver zurücklässt, welches *Pfaff aromatische Kaffeesäure* genannt hat. Die weingeistige Lösung des Gerbstoffs wird verdunstet. Der Kaffeegerbstoff erscheint als ein dunkelbraunes Extract

von sehr saurem Geschmack, welches sich in jedem Verhältniss in Wasser löst; aber in absolutem Weingeist weniger löslich ist. Die wässerige sehr verdünnte Lösung wird durch *salpetersaures Eisenoxyd* schön Schmaragd-grün gefärbt; vom *schwefelsauren Eisenoxyd* wird sie anfangs nicht verändert, dann aber grün und zuletzt weiss gefällt. *Kupferoxyd-Ammoniak* gibt nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag. *Chlorgoldlösung* wird reducirt. *Kalkwasser* gibt einen Orange-gelben, und *Barytwasser* einen Schwefel-gelben Niederschlag. *Kali* und *Natron* färben die Lösung rothbraun, welche an der Luft grün wird. *Sublimat* und *Brechweinstein* werden nicht gefällt (*Pfaff, Schweigger's* Journal 62; 31). Nach *Bolle* (Archiv für Pharmaz. 25; 27) soll auch die *Leimlösung* durch Kaffeegerbstoff nicht gefällt werden; mit Albumin gebe er eine unlösliche Verbindung; überhaupt soll er mehr der Gallussäure gleichen.

Aromatische Kaffeesäure. Ist ein in Weingeist unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen den Geruch nach gebranntem Kaffee entwickle, sauer reagire, und nur lösliche Salze gebe.

Gerbstoff von der Rinde des Lerchenbaums. Gibt mit *Eisensalzen* einen dunkelolivengrünen Niederschlag. *Brechweinstein* wird nicht gefällt. *Schwefelsäure* schlägt ihn mit röthlichgelber Farbe nieder; der Niederschlag löst sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mit schön rother Farbe auf, und nach dem Erkalten scheiden sich schön rothe Flocken aus, welche in kaltem Wasser schwer, aber in Weingeist und Alkalien leicht und mit Scharlach-rother Farbe löslich sind. *Leimlösung* wird reichlich gefällt. In der *Birkenrinde, Erlenrinde* und in der *Tormentillwurzel* findet sich eine beträchtliche Menge Gerbstoff, welcher sich wie der der Lerchenrinde verhält (*Stenhouse*).

In der innern frischen Rinde der *Tannen* und *Fichten* ist ein Gerbstoff enthalten, welcher sehr dem Chinagerbstoff gleicht, aber den *Brechweinstein* nicht fällt; die wässrige Lösung der Luft ausgesetzt, gibt einen dunkelbraunen Absatz. In der *Bebeerurinde* kommt ein Gerbstoff vor, welcher sehr mit dem Chinagerbstoff übereinkommt.

Gewöhnlich findet sich mit diesen Gerbstoffen noch Gallussäure in den Pflanzen; aber *sämmtliche Gerbstoffe* gehen weder an der Luft, noch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *Gallussäure* über.

Eisengrünfärbende Gerbstoffe finden sich in sehr vielen Pflanzen, wie in *Salvia, Veronica, Asperula oderata, Pulmonaria, Vinca minor, Ulmus campestris, Rhabarber, Vaccinium Vitis Idaea,* im *Zimmt, Ledum palustre, Agrimonia Eupatoria, Spiraea Ulmaria;* viele Lippen-Blumen enthalten ebenfalls Eisen-grünenden Gerbstoff, als: *Ocymum, Prunella, Melissa, Thymus, Origanum, Hysopus, Mentha, Lamium* etc. etc.

§. 690. ***Anwendung der Gerbstoffe.***

Sehr viele Pflanzen und Pflanzentheile, welche Gerbstoffe enthalten, werden in der Heilkunde benutzt, und sie führen in der Arzneimittellehre den allgemeinen Namen: *Adstringirende Heilmittel.*

Die grösste Anwendung findet jedoch der Gerbstoff wegen seiner Eigenschaft, sich mit der thierischen Haut zu verbinden und mit derselben das *Leder* darzustellen, in der *Gerberei*. Zum Gerben werden jedoch nur diejenigen Pflanzen und Pflanzentheile angewandt, welche ohne grosse Kosten zu erhalten sind, und den Gerbstoff in nicht zu geringer Menge enthalten *). Die thierische Haut muss, ehe sie zum Gerben angewandt wird, ihre Structur noch unverändert haben, und sie darf nicht schon theilweise in Leim übergegangen sein, weil sich das Leder von den Verbindungen des Leims mit dem Gerbstoff ebenso unterscheidet, wie die Leim-gebenden Gewebe vom Leim. Die Häute, welche zur Lederbereitung angewandt werden, müssen zuvor auf das Sorgfältigste gereinigt, und in einen Zustand versetzt sein, in dem mit Leichtigkeit der Gerbstoff bis in das Innere der Haut zu dringen vermag. Die Häute werden daher ein oder mehrere Tage, je nachdem sie im frischen oder trockenen Zustande angewandt werden, in fliessendes Wasser gelegt, und wenn sie weich und biegsam geworden, mit dem Schabemesser auf der Fleischseite von dem anhängenden Fett und Fleisch vollkommen befreit. Sie werden dann in einem Gemenge von Kalkhydrat, Asche und Wasser so lange liegen gelassen, bis sich Haare und Oberhaut lösen. Nachdem sie von denselben durch Schaben mit einem Messer befreit sind, werden sie in Wasser gelegt, welches mit einer Säure (z. B. auf 1500 Theile Wasser 1 Theil Schwefelsäure oder auch verdünnte Essigsäure etc.) schwach angesauert wurde. Die Säure

---

*) Um die Quantität des Gerbstoffs in den Pflanzen zu bestimmen, werden dieselben mit Wasser extrahirt, und aus der wässerigen, nicht zu verdünnten Lösung durch Leim der Gerbstoff präcipitirt. Der Niederschlag, welcher entsteht, soll nach *Davy* bei 65° getrocknet 46 Prozent Gerbstoff enthalten. Diese Methode ist aber jedenfalls sehr unsicher, indem der Leim mehrere Verbindungen mit dem Gerbstoff bildet, je nachdem derselbe oder der Leim im Ueberschuss angewandt werden. Zur Fällung wird am besten eine frisch bereitete Hausenblaselösung benutzt, welche nach und nach zur Gerbstofflösung so lange gebracht wird, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Ein Ueberschuss von Leim ist zu vermeiden, indem sonst ein Theil des Niederschlags wieder gelöst werden könnte. Diese Methode gibt jedoch kein genaues Resultat. Da die Haut den Gerbstoff aus seiner Lösung vollständig aufnimmt, so erhält man genauere Resultate, wenn ein Stück gut gereinigte und getrocknete Gallenblase mit der Gerbstoff-haltigen Flüssigkeit bei abgehaltener Luft in Berührung gelassen wird. Ist der Gerbstoff vollständig aufgenommen, so wird das Blasenstück getrocknet und gewogen, was sie mehr wiegt, als vor dem Versuche, entspricht dem aufgenommenen Gerbstoff. Diese Aufnahme von Gerbstoff durch die Haut erfolgt jedoch erst nach mehreren Wochen vollständig. *Davy* hat mehrere Gerbstoffhaltige Pflanzentheile, welche in der Gerberei angewandt werden, durch Fällung des Gerbstoffs mittelst Leimlösung, auf den Gerbstoffgehalt untersucht und folgende Resultate erhalten:

löst den noch vorhandenen Kalk, und indem das saure Wasser die Haut durchdrängt, geht dieselbe in einen aufgequollenen Zustand über, was der Zweck dieser Operation ist, welche das *Schwellen* genannt wird.

Das Gerben erfolgt auf zweierlei Weise: entweder unmittelbar mit den Gerbstoff-haltigen Pflanzenstoffen, oder in den wässrigen Auszügen derselben. Beim Gerben ist darauf zu achten, dass die Luft so viel wie möglich abgehalten wird, weil sonst ein Theil des Gerbstoffs zerstört und in Gallussäure und in andere Stoffe übergeführt wird, welche keinen Theil mehr am Gerben nehmen, so wie dass die thierische Haut im Anfang nur mit wenig Gerbstoff-haltiger Flüssigkeit und erst gradatim mit immer concentrirterer in Berührung komme. Wird der Gerbstoff sogleich in concentrirter Lösung angewandt, so verwandelt sich der äussere Theil der Haut schnell in Leder, und dieses verhindert dann das Eindringen in die innern Theile derselben. Je langsamer die Gerbung erfolgt, d. h. je langsamer sich der Gerbstoff mit der Haut verbindet, desto gleichförmiger verwandeln sich alle Theile derselben in Leder, und desto stärker und fester ist dasselbe. Nach der ältern Methode, die auch jetzt noch grösstentheils in Anwendung ist, werden die aufgequollenen Häute in der Lohgrube mit dem zu grobem Pulver gemahlenen Gerbstoff-haltigen Körper (Eichenrinde, Birkenrinde etc. oder dem Loh) in der Art eingelegt, dass auf den Boden der Grube zuerst eine Lage Loh gebracht, und auf dieses die Haut mit der Fleischseite aufgelegt wird. Dieselbe wird nun ebenfalls mit einer Zoll-dicken Lage Lohe bestreut, hierauf wieder eine Haut gelegt, und so fortgefahren, bis die Grube bis auf 1 Fuss vom Rande gefüllt ist. Sie wird nun mit Wasser vollgepumpt, mit Brettern gut bedeckt und das Ganze 6—10 Wochen stehen gelassen. Das Wasser entzieht dem Loh den Gerbstoff, und derselbe wird dann aus der wässrigen Lösung von der

---

100	Theile	Eichenrinde	im	Frühjahr	geschält	enthalten	6,04	Theile	Gerbstoff.
100	„	„	„	Herbste	„	„	4,37	„	„
100	„	Rosskastanienrinde	„	„	„	„	1,87	„	„
100	„	Pappelrinde	„	„	„	„	3,12	„	„
100	„	Birkenrinde	„	„	„	„	1,66	„	„
100	„	Lerchenbaumrinde	„	„	„	„	1,66	„	„
100	„	Sumach, sicill.	„	„	„	„	16,25	„	„
100	„	Galläpfel	„	„	„	„	26,45	„	„
100	„	Katechu	„	„	„	„	54,37	„	„

Der Gerbstoffgehalt der Galläpfel ist aber viel zu gering angegeben. Sehr viel Gerbstoff enthalten auch die Knoppern. *Müller* fand in der jungen Eichenrinde 10,5 und in der alten 4,49 Prozent Gerbstoff; ferner in der jungen Weidenrinde 3,6, in der alten 3,08; in der Fichtenrinde 2,75 bis 5, und in der Tannenrinde 4,25 bis 6 Prozent Gerbstoff, je nach dem Alter des Baumes (Archiv für Pharmaz. 38; 121).

Haut aufgenommen. Ist sämmtlicher Gerbstoff entzogen, so werden die Häute aus der Grube gebracht, von dem extrahirten Loh befreit, und von Neuem auf die vorige Weise in die Grube eingesetzt; nach einigen Monaten werden sie herausgenommen und zum drittenmal der gleichen Operation unterworfen. Die Länge der Zeit, so wie die Quantität des Loh richtet sich nach der Dicke der Haut. Gutes Sohlleder bedarf bei 2 Jahre. Häute von Rindern und Kälbern können in 2—6 Monaten gegerbt werden. Statt das Loh unmittelbar anzuwenden, können die Gerbstoff-haltigen Stoffe erst durch kaltes Wasser extrahirt, und die erhaltenen Extracte (oder die Lohbrühen) zum Gerben angewandt werden. Diese Methode gerbt die Haut viel schneller und eignet sich besonders zu feinen Ledersorten. Statt Eichenrinde werden Galläpfel, Knoppern, Sumach, Kino, auch Catechu häufig angewandt. Die Häute dürfen im Anfange nur in schwache Lohbrühen gebracht werden; dieselben werden in dem Verhältniss stärker angewandt, als die Gerbung voranschreitet. Durch starken Druck soll dieselbe sehr beschleunigt werden. Ein gutes Leder muss 0,4 Prozent Gerbstoff enthalten. Das Leder hat eine gelbbraune Farbe; wird es mit schwefelsaurem Eisenoxydul zusammengebracht, so färbt es sich schwarz. Die feinen Ledersorten, wie Saffian, Maroquin, Karduan werden gefärbt, indem sie zuert gebeizt und dann mit verschiedenen Farbstoffen in Berührung gebracht werden.

§. 691. *Schwarzfärben und Tinte.* Wegen der Eigenschaft des Galläpfelgerbstoffs und der mit demselben verwandten Arten, mit dem Eisenoxy-oxydul schwarzblaue Verbindungen zu bilden, wird der Gerbstoff auch zum Schwarzfärben und zur Tinte benutzt. Die Zeuge, welche gefärbt werden sollen, werden in gereinigtem Zustande in einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd gebeizt, und dann in die Gerbstofflösung gebracht, wo sich unmittelbar auf demselben die schwarze Verbindung bildet, welche dann innig mit der Faser des Zeugs verbunden bleibt.

Ein vollkommen reines Eisenoxydulsalz bewirkt in einer reinen Gerbstofflösung bei abgehaltener Luft keine Färbung. Wird aber die Luft hinzugelassen, so entsteht die schwarze Oxydoxydulverbindung, welche sich zu Boden setzt. Wendet man eine Lösung eines Eisenoxydulsalzes an, welche einige Zeit an der Luft gestanden, so erfolgt die schwarze Färbung und Fällung sogleich. Die beste Tinte wird daher erhalten, wenn ganze Galläpfel bei 60—70° 24 Stunden lange extrahirt und die erhaltene Flüssigkeit entweder filtrirt, oder so lange ruhig stehen gelassen wird, bis sie vollkommen klar abgegossen werden kann. Mit dieser Gerbstofflösung wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in einer Flasche vermischt, und dieselbe sodann verschlossen. Damit die Tinte nicht fliesst, wird noch etwas Gummi hinzugefügt. Diese Tinte ist nur ganz blass dunkel gefärbt; sie wird aber, wenn das Geschriebene einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, schön blauschwarz *).

*) Vorschriften zur Tinte: Nach *Hagen:* 9 Theile Galläpfel, 3 Theile Eisen-

II.

Bitterstoffe *).

Bittere Extractivstoffe.

§. 692. Während die Gerbstoffe gemeinschaftliche chemische Eigenschaften besitzen, und desshalb eine gut charakterisirte

---

vitriol, 24 Theile Wasser; oder 12 Theile Galläpfel, 4 Theile Vitriol, 48 Theile Wasser, 12 Theile Weinessig und 3 Theile Gummi. Nach *Levis:* 1 Theil Blauholz, 3 Theile Galläpfel, 18 Theile Essig, 18 Theile Wasser, 1 Theil Vitriol und $1\frac{1}{2}$ Theile Gummi. Um das Schimmeln zu verhüten, können einige Gewürznelken zugesetzt werden. Soll die Tinte unzerstörbar durch Säure sein, so setzt man derselben etwas chinesische Tusche zu.

*) Wird eine Pflanze (trocken oder im frischen Zustande) mit warmem Wasser digerirt, und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, so bleibt eine dunkle, Syrup-dicke Flüssigkeit, welche in der Pharmazie *Extract* genannt wird. Eine gleiche dunkle Masse wird auch erhalten, wenn statt reines Wasser wässeriger Weingeist angewandt wird. Man war lange der Meinung, dass in den Pflanzen ein für alle gemeinschaftlicher, sowohl in Wasser als Weingeist löslicher Stoff enthalten sei, welcher die Eigenschaft habe, sich beim Abdampfen des Auflösungsmittels zu verdicken, und den zähen Theil der Extracte zu bilden. Dieser vermeintliche Stoff wurde Extractivstoff genannt; er soll nach den Bestimmungen von *Vauquelin* nicht flüchtig, farblos oder gefärbt sein, nicht die Fähigkeit besitzen zu krystallisiren, sich in Wasser und wässerigem Weingeist lösen, aber unlöslich sein in Wasser-freiem Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Nach *Vauquelin* besitzt er ferner die Eigenschaft, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, und als *oxydirter Extractivstoff* in den unlöslichen Zustand überzugehen. Da aber die Extracte, welche von verschiedenen Pflanzen erhalten wurden, sowohl in Beziehung auf Farbe, als Geschmack und medizinische Wirkungen sehr von einander abweichen, und die Verschiedenheiten mit einem allgemeinen, in allen Pflanzen vorkommenden Extractivstoff nicht in Uebereinstimmung gebracht werden konnten, so glaubte man ebenso viele Extractivstoffe annehmen zu müssen, als überhaupt verschiedene Eigenschaften an den Extracten erkannt wurden, und so wurde *färbiger, zusammenziehender, süsser, schleimiger, kratzender, bitterer, narcotischer* etc. Extractivstoff unterschieden. Da aber in den Pflanzen ausser den allen gemeinschaftlichen Bestandtheilen sich noch besondere, und namentlich solche finden, welche sich durch einen bittern Geschmack auszeichnen, in ihrem reinen Zustand meistens die Fähigkeit besitzen zu krystallisiren, und sowohl in Wasser als Weingeist löslich sind, in allen andern Beziehungen aber ganz von einander abweichen, so versteht es sich von selbst, dass die verschiedenen Arten von Extractivstoffen nicht als bestimmte organische Verbindungen erscheinen, und dass namentlich von

Klasse von organischen Verbindungen darstellen, werden bei den Substanzen, welche im Folgenden unter dem gemein-

---

einer allgemeinen bittern Materie bei dem gegenwärtigen Standpunkte der organischen Chemie keine Rede sein kann, sondern dass sie als Gemische von verschiedenen Bestandtheilen des Pflanzenreichs zu betrachten sind, welche ihre speciellen Eigenschaften den speciellen Verbindungen verdanken, welche sich in den Pflanzen, aus denen das Extract bereitet wurde, vorfinden. In den süssen Extracten ist daher der *Zucker*, in den zusammenziehenden ein *Gerbstoff*, in den bittern irgend eine *bitter* schmeckende organische Verbindung, wie *Gentianin*, *Absynthiin*, *Centhaurin* etc. der vorherrschende Bestandtheil. In diesem Gemische sind aber die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen mehr oder weniger verändert; es haben die Materien, die für sich krystallisirbar sind, ihre Krystallisationsfähigkeit verloren. Freie Pflanzensäuren geben dem Extracte Lakmus-röthende Eigenschaften, und der Gerbstoff ist die Ursache, dass das Extract viele schwere Metallsalze fällt.

Ebenso wenig als die Annahme eines allgemeinen Extractivstoffs zulässig ist, kann ein *allgemeiner oxydirter Extractivstoff* angenommen werden. Werden die Zuckerarten in ihrer wässerigen Lösung längere Zeit gekocht, so färbt sich dieselbe immer dunkler unter Bildung eines starken Absatzes; die Veränderungen, welche der Zucker erleidet, bestehen aber nicht in Oxydationen, sondern in vollständiger Zersetzung desselben. Kommt eine Auflösung von Galläpfelgerbstoff mit der Luft in Berührung, so entsteht unter Absorption von Sauerstoff und Bildung von Kohlensäure, Gallussäure und Huminsäure, und aus dem Chinagerbstoff entsteht das Chinaroth nicht durch Oxydation des Gerbstoffs, sondern durch Zersetzung desselben. Ebenso haben auch andere Verbindungen die Eigenschaft, wenn sie im aufgelösten Zutande mit der Luft in Berührung gelassen werden, Sauerstoff zu absorbiren, öfters dafür Kohlensäure zu entwickeln und in Stoffe überzugehen, welche in Wasser nicht mehr oder schwierig löslich sind. Reiner Gerbstoff geht in wässriger Lösung nur langsam und nie vollständig in Gallussäure über; werden aber die Galläpfel mit Wasser extrahirt, so wirken die ausser Gerbstoff noch in der Lösung vorkommenden Verbindungen als Ferment, und bedingen in kurzer Zeit die vollständige Zersetzung desselben. Auf gleiche Weise scheinen die indifferenten organischen Verbindungen, wenn sie gemeinschaftlich in wässriger Lösung enthalten sind, eine wechselseitige Reaction auszuüben, die durch den Einfluss der Luft noch erhöht wird, welche eine allgemeine Zersetzung zur Folge hat. Wird daher ein wässeriger Auszug von Pflanzen, in welchem stets verschiedene Verbindungen dieser Art enthalten sind, abgedampft, so werden während des Verdunstens die bereits erwähnten Zersetzungen theilweise von statten gehen; die Anfangs mehr oder weniger klare Flüssigkeit wird sich dunkel färben; es werden unlösliche Verbindungen entstehen, und zuletzt muss ein Gemenge von zersetzten und unverändert gebliebenen Stoffen zurückbleiben. Wird der Rückstand wieder in Wasser gelöst, die Lösung vom Absatz

schaftlichen Namen: *Bitterstoffe* beschrieben sind, keine übereinstimmenden chemischen Verhältnisse in gleichem Maasse beobachtet. Mehrere derselben verhalten sich ganz indifferent, andere haben das Vermögen, sich sowohl mit Säuren als Basen zu verbinden, während eine dritte Klasse, wie der Gerbstoff, mehr die Eigenschaften einer Säure haben. Je nach ihrer Zusammensetzung lösen sich viele in Wasser und Weingeist; andere sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, sie lösen sich aber in Weingeist und Aether. In ihrem reinen Zustande besitzen wohl die meisten die

---

getrennt und von Neuem verdunstet, so tritt die gleiche Erscheinung ein, und durch öftere Wiederholung derselben Operation muss zuletzt das Ganze in diesen Zustand übergeführt werden. Den zersetzten, in Wasser unlöslichen oder doch schwer löslichen Theil nennt *Berzelius Extractabsatz* (Apothema); derselbe kommt nach *Berzelius* (Lehrbuch 7; 108) mit dem Humin überein; er löst sich leicht und mit dunkler Farbe in kaustischen und kohlensauren Alkalien, und wird aus den Lösungen durch Säuren niedergeschlagen. Bei der Fällung verbindet er sich aber mit einem Theil der Säure, und erlangt dadurch die Eigenschaft, Lakmus zu röthen. Enthalten die wässrigen Pflanzenauszüge eine freie Säure, oder bildet sich eine solche durch Zersetzung der aufgelösten Stoffe, so zeigt der Absatz schon die saure Reaction, indem er sich bei seiner Bildung sogleich mit der vorhandenen Säure vereinigt. Es versteht sich jedoch von selbst, dass der Absatz verschiedener Extracte nicht von gleicher Natur sein kann. Man unterscheidet drei Arten von Extracten: *wässrige* (Extracta aquosa), *weingeistige* (Extracta spirituosa) und *weingeistig-wässrige* (Extracta spirituoso-aquosa). Die wässrigen werden entweder durch Extrahiren der trockenen Pflanzen mit heissem Wasser oder durch Auspressen der frischen nach vorhergegangener Zerquetschung in einem steinernen Mörser erhalten. Die weingeistigen werden durch Extraction mittelst Weingeist dargestellt; die Bereitung der letztern geschieht auf die Art, dass die Pflanzen zuerst mit Wasser und mit Weingeist ausgezogen werden; jede Lösung wird für sich einzeln verdunstet, und zuletzt die erhaltenen Extracte mit einander vermischt. In Beziehung auf ihre medizinischen Wirkungen unterscheidet man: *bittere*, *adstringirende* und *narcotische*. Die letztern werden bei den organischen Salzbasen kurz erwähnt werden.

Bei der Bereitung der Extracte ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass die Pflanzenauszüge bei einer niedrigen Temperatur und bei abgehaltener Luft zur Extractdicke abgedampft werden, was entweder in einem Luft-leeren Raume, oder in einem Destillationsapparat geschehen kann. Da die Wirkung, welche die Luft während des Abdampfens auf die Flüssigkeit ausübt, auch nach dem Abdampfen bis zur Extractconsistenz nicht aufhört, so müssen die Extracte in nicht zu grossen Quantitäten auf einmal bereitet, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Fähigkeit zu krystalliren, und erscheinen sie auch dem unbewaffneten Auge als Pulver-förmige Substanzen, so kann doch ihre krystallinische Gestalt leicht durch das Microscop erkannt werden. Viele sind jedoch noch gar nicht im reinen Zustande dargestellt worden, und sie sind nur als dunkelgefärbte Extractartige Massen bekannt. Nur wenige dieser Stoffe sind bis jetzt genauen Untersuchungen unterworfen worden; die Resultate aber, zu welchen sie führten, haben gezeigt, dass sie nicht minder interessant sind, als die abgehandelten allgemeinen Verbindungen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass sich bei genauen Untersuchungen bestimmte Reihen von Verbindungen ergeben werden, welche nicht allein in physikalischer, sondern auch in chemischer Hinsicht in genauem Zusammenhang stehen. So bilden wahrscheinlich Cnicin, Limonin, Columbin, Hesperidin etc. eine Klasse von Verbindungen. In den meisten Verbindungen sind die Kohlen- und Wasserstoffatome überwiegend über die Sauerstoffatome. Im Verhältniss, als der Sauerstoff abnimmt, sind die Verbindungen in Wasser schwieriger oder gar nicht löslich, lösen sich aber desto leichter in Weingeist und in Aether, und nähern sich in ihren Eigenschaften mehr den Harzen und fettigen Stoffen.

Eine Klassification dieser speciellen Pflanzenstoffe nach chemischen Principien ist aber wegen der unvollständigen Kenntniss der Eigenschaften und Zersetzungsprodukte der meisten noch nicht möglich, und ich werde daher zuerst die genauer untersuchten abhandeln, und die noch wenig bekannten in alphabetischer Ordnung folgen lassen.

Absynthiin.

Wermuthbitter.

Pelletier und Caventou: Journal de chimie medic. 4; 556.
Leonardi: Archiv für Pharmaz. 28; 211.
Mein: Annal. der Pharmaz. 8; 61.
Righini: Journal de chimie med. 9; 383.

§. 693. *Vorkommen und Darstellung.* Das Absynthiin oder der Bitterstoff des Wermuths wurde von *Caventou* und *Leonardi* im unreinen Zustande, und später von *Mein* rein dargestellt. Es wird nach *Mein* auf folgende Weise gewonnen: Die blühenden Spitzen des Wermuths werden getrocknet und im fein

zerschnittenen Zustande mit so viel Wasser übergossen, als dieselben einsaugen können. Nach 24 Stunden wird die Masse ausgepresst, und der Rückstand noch 2 bis 3 Mal auf gleiche Weise behandelt. Die wässrigen Lösungen werden bis zur Extractdicke eingedampft, und das gewonnene Extract mit Weingeist so lange ausgezogen, als dieser noch einen bittern Geschmack annimmt. Die weingeistige Lösung wird destillirt, und der Extract-artige Rückstand mit Wasser behandelt, wodurch ein Theil des Absynthiins abgeschieden wird; dasselbe wird abgewaschen, das Waschwasser mit der wässrigen Lösung vermischt, und das Ganze zur Trockne verdunstet. Die trockene Masse ist ein Gemenge von Absynthiin, Schleimzucker und einigen andern Verbindungen; sie wird in Weingeist gelöst, und die weingeistige Lösung mit Aether vermischt, wodurch der Zucker und die übrigen Stoffe gefällt werden, während das Absynthiin gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung wird dasselbe im unreinen Zustande gewonnen. Um es zu reinigen, wird es mehrmalen in Weingeist gelöst, und jedesmal aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Es wird nun abermals in Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, als noch ein Trübung erfolgt. Die vom Niederschlag abfiltrirte weingeistige Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, und dann der Weingeist auf dem Wasserbade verdunstet. Aus der wässrigen Flüssigkeit wird das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt; dieselbe wird sodann einige Zeit erhitzt, warm filtrirt, und bei gelinder Wärme eingetrocknet.

Righini hat folgende Methode bekannt gemacht: Der Wermuth wird mit Weingeist und Wasser ausgezogen, die Auszüge werden vermischt und bis zur Extractdicke verdunstet. Das erhaltene Extract wird hierauf mit 24 Theilen Wasser in einem Mörser gleichförmig angerührt, filtrirt, und das Filtrat im Wasserbade $1/2$ Stunde mit 6 Theilen fein geriebener Thierkohle digerirt, und noch warm durch ein mit Kohlenpulver gefülltes Filter filtrirt. Das Absynthiin setzt sich auf die Kohle ab, und wird mit etwas kaltem Wasser von derselben abgewaschen. Die Kohle wird hierauf mit 2 Theilen Weingeist von 0,835 spez. Gewicht ausgezogen, und die Lösung zur Trockniss verdunstet.

§. 694. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das vollkommen reine Absynthiin ist weiss, und soll nach *Mein* die Fähigkeit besitzen, zu krystallisiren. Es besitzt einen äusserst stark bittern Geschmack, schmilzt bei einer höhern Temperatur, und verhält sich in manchen Beziehungen wie ein Harz. Das beste Auflösungsmittel ist der Weingeist; dann folgt der Aether, und

zuletzt das Wasser, von welchem das frisch bereitete Absynthiin über 1000 Theile zur Lösung bedarf. Durch lange Einwirkung der Luft soll es löslicher werden; die wässrige Lösung reagirt sauer. Es ist nicht flüchtig und gibt bei der *trockenen Destillation* keine Stickstoff-haltigen Produkte; wird es mit *concentrirter Schwefelsäure* zusammengebracht, so wird es zuerst gelb und später dunkel Purpur-roth gefärbt. *Concentrirte Salpetersäure* löst das Absynthiin langsam zu einer gelben Flüssigkeit auf.

§. 695. *Verbindungen. Verdünnte* wässrige und kohlensaure *Alkalien* lösen das Absynthiin sehr leicht auf, und die Lösungen werden durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübt. Säuren und *concentrirte* Lösungen von Alkalien bringen in der concentrirten Lösung des Absynthiins flockige Niederschläge hervor. (*Braconnot* fand in dem Wermuth noch eine Säure, welche er *Wermuthsäure* nannte. Nach den Untersuchungen von *Zwenger* ist diese Säure *Bernsteinsäure*).

Aesculin.

Enallochrom, Polychrom, Schillerstoff.

$C_{36}\ H_9\ O_{10}$.

100 Theile: C 52,370 H 4,509 O 42,821 }
Gefunden: C 52,452 H 4,876 O 42,672 } C = 6,13.

Raab: Kastner's Archiv 10; 121.
Minor: Büchner's Repertor. 27; 425.
Dahlström: ibid. 44, 211.
Kalkbrunner: ibid.
Jonas: Annal. der Pharmaz. 15; 226.
Trommsdorff: ibid. 14; 189—204.

§. 696. *Vorkommen.* Verschiedene Vegetabilien, wie die Rinde der Rosskastanie, der Esche, des Quassiaholzes, Griessholzes (von Guilandina Moringa) etc., geben, mit heissem Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit, welche bei durchfallendem Lichte gelb, bei reflectirtem aber blau erscheint. Dieser Stoff wurde zuerst von *Raab* rein dargestellt, und von *H. Trommsdorff* genauer untersucht, welcher dasselbe auch analysirte.

§. 697. *Darstellung.* 1) Nach *Jonas* wird das Aesculin auf folgende Weise erhalten: Die Rinde der Rosskastanie wird mit heissem Wasser ausgezogen, und das erhaltene Infusum zur Extractdicke verdunstet. Der Rückstand wird mit Weingeist erschöpft, die weingeistige Lösung verdunstet und das Zurückgebliebene in wässrigem Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische

Lösung wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt, und dann durch Zusatz von Ammoniak wieder schwach basisch gemacht, wodurch eine starke Trübung entsteht. Sollte dieselbe nicht eintreten, so wird die Flüssigkeit erwärmt, wodurch ein starker Niederschlag gebildet, welcher durch Filtration von der klaren Flüssigkeit getrennt wird (diese Operation kann einigemal wiederholt werden, wodurch zuletzt eine klare, rein gelbe Flüssigkeit erhalten wird). Diese wird sodann verdunstet, dann der Gerbstoff durch Leimlösung gefällt, und der Niederschlag schnell durch Filtration getrennt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Aesculin in Gestalt eines lockern weissen Pulvers ab.

2) Nach *Minor* wird die Rosskastanienrinde mit heissem Wasser ausgezogen, der erhaltene Auszug durch essigsaures Bleioxyd gefällt, aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die vom Schwefelblei getrennte Lösung zur Syrupdicke verdunstet, und einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Während dieser Zeit erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse; diese wird mit kaltem Wasser angerührt, und durch Pressen zwischen Leinwand das auskrystallisirte Aesculin von dem Flüssigen getrennt.

3) *Trommsdorff* zieht die Rosskastanienrinde mit Weingeist von 80 % aus, destillirt dann den Weingeist auf $1\frac{1}{2}$ Theil ab, und lässt den Rückstand mehrere Wochen stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das Aesculin aus, und wird durch Waschen mit Eis-kaltem Wasser von den extractiven Materien getrennt. Es wird hierauf in einem kochenden Gemisch von 1 Theil Aether und 5 Theilen Weingeist gelöst; nach dem Erkalten scheidet sich das Aesculin aus, welches durch mehrmalige Wiederholung der gleichen Operation vollkommen rein gewonnen wird.

(Nach *Jonas* darf reines Aesculin eine Chlorgoldlösung nicht trüben, und mit schwefelsaurem Eisenoxydul auch nach längerem Stehen keinen grünen Niederschlag geben.)

§. 698. *Eigenschaften.* Das reine Aesculin ist vollkommen farblos, und stellt gewöhnlich ein sehr lockeres Pulver dar, welches sich an Papier anhängt, und das Aussehen von kohlensaurer Bittererde besitzt. Aus der heissen concentrirten, weingeistigen Lösung scheidet es sich während des Erkaltens pulverförmig ab; erfolgt aber die Erkaltung sehr langsam, oder enthält die Auflösung noch färbende Theile, so scheidet es sich in kleinen, zusammengehäuften Körnchen ab, welcher bei starker Vergrösserung als Gruppirungen von zarten, Nadel-förmigen Krystallen erscheinen. Das Aesculin ist ohne Geruch und besitzt

einen schwach bittern Geschmack; es bedarf 12,66 Theile kochendes Wasser zur Lösung; die kochende Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einer zusammenhängenden, lockern, voluminösen, weissen Masse. Wird das krystallisirte Aesculin längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so verliert es etwas Wasser, dessen Quantität aber nicht immer gleich viel beträgt, und daher wahrscheinlich nur hycroscopisches Wasser ist. Wasser von + 10,05 bedarf das Aesculin 672 Theile und von 25° 576 Theile zur Lösung. Siedender Weingeist von 0,798 spez. Gewicht löst $\frac{1}{24}$ Aesculin auf, und nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil wieder aus. In Aether ist es fast ganz unlöslich; dagegen nimmt ein Gemisch von 1 Theil Aether und 5 Theilen Weingeist $\frac{1}{17}$ Aesculin auf.

Schillern der Aesculinlösung. Die wässerige Lösung, welche $\frac{1}{672}$ ihres Gewichtes Aesculin enthält, ist farblos wie Wasser, und schillert schwachblau; wird sie aber mit Brunnenwasser vermischt, so schillert sie viel stärker und reflectirt ein schönes blau. 1 Theil Aesculin macht anderthalb Millionen Theile Wasser noch schillernd. Die kalte, wässrige, $\frac{1}{672}$ Theil Aesculin haltende Lösung verliert augenblicklich die Eigenschaft zu schillern, wenn sie mit einigen Tropfen *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure* oder *Arseniksäure* vermischt wird; auch *Borsäure*, *Weinsteinsäure*, *Aepfelsäure* und selbst *Essigsäure* heben dasselbe auf, wenn sie in etwas grösserer Menge zugesetzt werden. Wenige Tropfen Ammoniak-, Kali-, Natron-, Baryt- und Kalklösung rufen das Schillern sogleich wieder hervor. Ueberhaupt erhöhen die *alkalischen Basen* das schillernde Vermögen des Aesculins; sie färben aber die Lösung gelb, ohne eine Trübung zu veranlassen.

§. 699. *Zersetzungen.* 1) In einem Platintiegel erhitzt, schmilzt das Aesculin unter starkem Aufblähen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die einen dicken, weissen Dampf ausstösst, welcher mit heller Flamme verbrennt. Es bleibt ein kohliger Rückstand, welcher bei fortgesetztem Glühen vollständig verschwindet. Bei der trockenen Destillation erscheinen dunkelgefärbte Dämpfe, die sich im Retortenhalse zu einer orangegelben Masse verdichten, später geht ein gelbbraunes Oel über; starke Gasentwicklung wird nicht beobachtet. Als Rückstand bleibt eine voluminöse, fast metallisch glänzende Kohle.

2) *Chlorwasser* färbt die wässrige Lösung des Aesculins roth, dann braunroth und zuletzt dunkelgelb; das Schillern verschwindet vollständig. Durch Zusatz von Kalk- oder Barytwasser wird

die Flüssigkeit noch dunkler gefärbt; sie bleibt aber klar und besitzt das Vermögen wieder zu schillern.

§. 700. *Verbindungen.* Durch die *alkalischen Basen* wird die Löslichkeit des Aesculins in Wasser sehr vermehrt. Eine concentrirte heisse Lösung desselben, welche während des Erkaltens gerinnen würde, bleibt bei Zusatz von Kali, Natron, Baryt etc. vollständig klar. Die gelbe Farbe, welche die mit Basen versetzte Lösung besitzt, wird durch Erwärmen nicht ganz zum Verschwinden gebracht. Obgleich die Lösung des Aesculins sauer reagirt, so scheint es doch keine bestimmten Verbindungen mit den Basen zu geben. Mit *Alkalien* und *alkalischen Erden* trocknet es zu braunen, unförmlichen, in Weingeist und Wasser löslichen Massen ein, deren Lösungen ein prächtiges Farbenspiel zeigen. *Metallsalze* bringen in der Lösung des Aesculins *keine* Niederschläge hervor (*Trommsdorff*).

Antiarin.

Wasserfrei bei 112⁰ getrocknet: $C_{14}\ H_{10}\ O_5$.
Atomgewicht: H = 1 . 134. O = 100 . 1475.
100 Theile: C 63,13 H 7,37 O 29,50.
Gefunden: C 63,414 H 7,484 O 29,112 } *Mulder*: C = 6,13.
" C 63,089 H 7,392 O 29,519 }
Krystallisirt: $C_{14}\ H_{10}\ O_5 + 2$ aq.
Die Krystalle verlieren bei 112⁰ 13,48 bis 13,44 % Wasser.

Pelletier und Caventou: Annal. de chimie et de phys. 26; 37.
Mulder: Erdm. Journal 15; 419.

§. 701. *Vorkommen.* Die Bewohner der Inseln des indischen Archipels vergiften ihre Pfeile mit einer Extract-artigen Substanz, welche von 2 verschiedenen Pflanzen, von Strychnos Tieuté und von Antiaris Toxicaria gewonnen, und *Upas* genannt wird. Das *Upas Tieuté* enthält Strychnin und im *Upas Antiar* ist das Antiarin der wirksame Bestandtheil. Dasselbe wurde von mehreren Chemikern, besonders von *Pelletier* und *Caventou* und zuletzt von *Mulder* untersucht. *Mulder* benutzte dazu den Saft der Antiaris toxicaria, welcher auf der Insel Java gesammelt wurde *).

§. 702. *Darstellung.* Das Upas-Antiar wird getrocknet und dann mit Weingeist ausgekocht. Nach dem Erkalten wird die

*) Das auf dem Wasserbade ausgetrocknete Upas fand *Mulder* zusammengesetzt aus: Albumin 16,14, Gummi 12,34, Harz 20,93, Myricin 7,02, Antiarin 3,56, Zucker 6,31 und Extract 33,70.

weingeistige Lösung, nachdem sie vom Bodensatz klar abgegossen, verdunstet, und der Rückstand mit Wasser behandelt, in welchem sich das Antiarin löst; die wässrige Lösung wird zur Syrups-dicke verdunstet, und die Krystalle, welche sich nach einiger Zeit bilden, werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

§. 703. *Eigenschaften.* Das Antiarin krystallisirt in Perlmutter-artigen, Silber-farbigen Blättchen, ähnlich dem äpfelsauren Bleioxyd. Nach dem Erkalten einer concentrirten wässrigen Lösung bilden sich krystallinische Streifen, wie bei der schnellen Krystallisation des Weinsteins. Das Antiarin ist Geruchlos, es sinkt in Wasser unter, löst sich in 251 Theilen Wasser, 70 Theilen Weingeist und in 2792 Theilen Aether von 25,5^0 auf. Kochendes Wasser bedarf es 27,4 Theile; auch in verdünnter Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Essigsäure ist es löslich. An der Luft ist es unveränderlich. Bei 220^0 schmilzt es zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt. Bei 240^0 wird es braun, und stärker erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung von Dämpfen, welche sauer reagiren.

Obgleich die wässrige Lösung des Antiarins nicht sauer reagirt, so löst es sich doch mit Leichtigkeit in Ammoniak und wässrigen Alkalien auf.

Dem Antiarin verdankt das Upas-Antiar seine furchtbaren Wirkungen. Das reine Antiarin fand *Mulder* nicht giftiger wirkend, als das Upas selbst. Der Grund liegt in der Schwerlöslichkeit des Antiarins; alle Körper, welche die Löslichkeit vermehren, erhöhen auch die Wirkungen desselben. Das Antiarin ist absolut tödtlich; wenn es auch in den kleinsten Quantitäten in den Körper gelangt. Wird in eine nicht stark blutende Wunde nur 1—2 Millegramme gebracht, so erfolgt sogleich Erbrechen, Verzuckungen, Durchfall und zuletzt der Tod. Bis jetzt ist kein Stickstoff-freier, chemisch indifferenter organischer Körper bekannt, welcher eine gleich heftige Wirkung auf den thierischen Organismus ausübt.

Athamantin.

$C_{24}H_{15}O_7$.
Atomgewicht: H = 1 . 215. O = 100 . 2686.
100 Theile: C 67,00 H 7,00 O 26,00 *).

Winkler: Buchner's Repert. 27,169.
Schnedermann und Winkler: Annal. der Pharmaz. 51 ; 315.

§. 704. *Vorkommen.* Das Athamantin wurde von *Winkler* aus der Wurzel von Athamanta Oreoselinum dargestellt; er zeigte auch, dass dieser Stoff durch Behandlung mit Säuren Baldriansäure liefert; die nähern chemischen Verhältnisse dieser interessanten Substanz wurden von *Winkler* und *Schnedermann* gemeinschaftlich erforscht.

§. 705. *Darstellung.* Die getrocknete und fein zerstossene Wurzel von Athamanta Oreoselinum wird mit dem 3fachen Gewichte Weingeist von 80 % bei einer Temperatur von 50—60° extrahirt, dann ausgepresst und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 6—8 Gewichtstheilen Aether behandelt; die ätherische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Athamantin scheidet sich in Gestalt eines dicklichen, blassgelben Oeles ab, welches sich nach und nach in eine krystallinische Masse verwandet. Dieselbe wird in der 3—4fachen Gewichtsmenge 80prozentigem Weingeist gelöst, und die Lösung mit 50—60 Theilen Wasser in der Art vermischt, dass das letztere in einem dünnen Strahle ununterbrochen und unter starkem Umrühren in die Athamantinlösung gegossen wird. Das Athamantin scheidet sich in der Kälte nach längerer Zeit (oft erst nach einigen Wochen) in Gestalt einer käsigen, krystallinischen Masse aus. Dieselbe wird auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen in so viel Wasser-haltigem Weingeist gelöst, dass die warm filtrirte Lösung nach dem Erkalten noch klar bleibt; das Athamantin krystallisirt nach und nach in langen, Haar-feinen, biegsamen Krystallen, welche mit einer braunen,

*) Das Athamantin fanden *Schnedermann* und *Winkler* im geschmolzenen Zustande zusammengesetzt aus:

		gefunden.			
Kohlenstoff	67,02	66,81	66,92	66,69	66,95
Wasserstoff	6,96	6,92	7,10	7,05	6,82
Sauerstoff	26,02	26,27	25,98	26,26	26,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Oel-artigen Substanz umgeben sind, von welcher sie durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit werden. Die ausgepressten Krystalle werden dann abermals aus Weingeist umkrystallisirt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die Krystalle vollkommen weiss und nicht mehr von Oeltropfen umgeben sind. Das so erhaltene Athamantin erscheint als eine lockere, leichte, blendend weisse, Atlas-glänzende Masse von zusammengewebten, biegsamen, höchst feinen Krystallen, ganz ähnlich dem langfaserigen Asbest. Dasselbe ist aber noch nicht ganz rein, sondern wahrscheinlich mit einer Fett-artigen Substanz verunreinigt, wodurch die Bildung grosser Krystalle verhindert wird. Dieselben bilden sich nach *Winkler* und *Schnedermann*, jedoch nicht immer, wenn Athamantin, welches sich aus der weingeistigen Lösung in öliger Form abgesetzt hat, mit dem darüber stehenden Weingeist längere Zeit bei ungefähr 20° in Berührung bleibt; das Oel verwandelt sich dann zum Theil in grosse Krystalle, welche bisweilen auch mit den kleinen Krystallen aus der verdünnten weingeistigen Lösung erhalten werden.

§. 706. *Eigenschaften.* Die grossen Krystalle des Athamantins sind zum Theil Zoll-lang, vollkommen Farb-los, und bilden vierseitige, anscheinend rechtwinklige Prismen mit abgestumpften Ecken, an denen zwei gegenüberliegende Abstumpfungsflächen im Verhältniss zu den beiden andern sehr vergrössert sind. Einzelne Krystalle erscheinen als Oktaëder, deren vier in einer Ebene liegende Ecken stark abgestumpft sind; die Grundform scheint ein Quadrat-Oktaëder zu sein. Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig Seifen-artigen Geruch, der besonders in der Wärme bemerkbar wird, und einen ranzig bitterlichen, hinterher schwach kratzenden Geschmack. In Wasser ist es unlöslich; wird es damit gekocht, so schmilzt es zu einem gelblichen, zu Boden sinkenden Oel, das gewöhnlich erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Selbst in sehr schwachem Weingeist, so wie in Aether ist es sehr leicht löslich, und wird die weingeistige Lösung mit vielem Wasser vermischt, so entsteht eine Milch-ähnliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach längerer Zeit das Athamantin theils als compacte Masse, theils in krystallinischen Gruppen ausscheidet; dabei wird kein Wasser chemisch gebunden. Auch in Terpentinöl und fetten Oelen ist es in reichlicher Menge löslich. Das reine, gross krystallisirte Athamatin schmilzt bei 79°, das fein krystallisirte hingegen schon bei 60°. Das geschmolzene Athamantin bildet nach dem Erkalten eine klare, weiche, Terpentin-artige Masse, die

erst nach längerer Zeit wieder erstarrt, indem sich darin allmälig Wawellit-ähnliche Krystallsterne bilden.

§. 707. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Das Athamatin ist nicht flüchtig; es verträgt jedoch eine hohe Temperatur; bei der trockenen Destillation gibt es neben andern Produkten eine beträchtliche Menge Baldriansäure.

2) *Verhalten des Athamantins zur Salzsäure.* Wird das Athamantin mit trockenem *salzsauren Gase* zusammengebracht, so bildet sich eine Verbindung, welche aus gleichen Atomen besteht. Dabei schmilzt das Athamantin zu einem klaren, gelbbraunen, öligen Liquidum, welches sehr bald zu weissen, strahlig gruppirten Nadeln erstarrt. Diese Verbindung ist jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit kaum im reinen Zustande zu erhalten. *Winkler* und *Schnedermann* fanden sie zusammengesetzt aus:

		gefunden.
1 At. Athamantin	85,93	86,68
1 „ Salzsäure	14,07	13,32
	100,00	100,00.

Sie ist in Aether und Weingeist löslich, und besteht aus microscopischen, Perlmutter-glänzenden, Tafel-förmigen Krystallen von unbestimmter Form.

Diese Verbindung von Athamatin und Salzsäure zersetzt sich mit der grössten Leichtigkeit sowohl bei einer etwas erhöhten Temperatur, als auch in der weingeistigen Lösung in: Salzsäure, Baldriansäure und Oroselon.

1 At. Athamantin $C_{24}\ H_{15}\ O_7$.	=	1 At. Oroselon	$C_{14}\ H_6\ O_3$
		1 „ Baldriansäurehydrat	$C_{10}\ H_{10}\ O_4$
			$C_{24}\ H_{15}\ O_7$.

Wird daher die flüssig gewordene Masse, welche sich bildet, wenn über Athamantin salzsaures Gas geleitet wird, gelinde erwärmt, so entwickeln sich Gasblasen, die immer häufiger werden, je mehr die Temperatur gesteigert wird; dabei entweicht salzsaures Gas, und es destillirt reine Baldriansäure über. Von 100 Theilen Athamantin erhielten *Winckler* und *Schnedermann* 56,2 Theile Oroselon. Nach der angegebenen Zersetzung sollten 52,7 Theile erhalten werden; das Oroselon war aber wahrscheinlich nicht rein und enthielt noch einen Theil unzersetztes Athamantin.

Das Athamantin erleidet daher dieselbe Zersetzung, wenn es sogleich auf 100° erhitzt der Einwirkung des trockenen

Gases ausgesetzt wird, oder wenn dasselbe mit concentrirter Salzsäure gekocht wird.

Wird das salzsaure Athamantin mit Wasser gekocht, so schmilzt es zu öligen Tropfen, die sich nach und nach in Wasser auflösen. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche aus C_{14} H_6 O_4 bestehen, und als das *Hydrat vom Oroselon* betrachtet werden können. Auch in der weingeistigen Lösung zersetzt sich die Verbindung, während zugleich etwas baldriansaures Aethyloxyd gebildet wird.

3) *Verhalten des Athamantins zur schwefligen Säure.* Die schweflige Säure verbindet sich unter ähnlichen Erscheinungen mit dem Athamantin, wie die Salzsäure. Es nimmt 14,63 Proz. schweflige Säure oder 1 At. auf. Die Rechnung verlangt 14,91 Prozent. Die Formel für die Verbindung ist daher:

$$C_{24} H_{15} O_7 + S O_2.$$

Diese Verbindung zersetzt sich ebenfalls äusserst leicht in schweflige Säure, Baldriansäure und Oroselon.

Wird bei gewöhnlicher Temperatur über Athamantin trockenes, schwefligsaures Gas geleitet, so schmilzt es langsam, aber vollständig zu einer klaren, gelb-bräunlichen, öligen Flüssigkeit, die bisweilen Tage lang anscheinend unverändert bleibt, später aber zu einer krystallinischen, in der Wärme flüssig werdenden Masse erstarrt. Gewöhnlich jedoch zersetzt sich die flüssige Verbindung schon nach einigen Stunden, indem sich Krystalle von Oroselon ausscheiden, und zugleich ein starker Geruch nach schwefliger Säure und Baldriansäure beobachtet wird. Wird das Athamantin während der Behandlung mit schwefliger Säure durch Eis kalt gehalten, so bilden sich nach einiger Zeit in der flüssigen Verbindung kleine, weisse Krystallsterne, womit sich nach und nach die ganze Masse, wie mit einer Rinde, bedeckt, während ein Theil derselben noch seine ölige Form beibehält. Die krystallisirte trockene Masse ist ganz Wachs-artig, und zersetzt sich fortwährend in schweflige Säure, Baldriansäure und Oroselon. Sie schmilzt unter 100° und zersetzt sich dann auf gleiche Weise. Die Verbindung löst sich in Weingeist auf, und bleibt nach dem Verdunsten unverändert zurück.

4) *Verhalten des Athamantins zur Schwefelsäure.* In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Athamatin unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Baldriansäure leicht zu einer klaren und bräunlichgelben Flüssigkeit auf. Wird die Schwefelsäure mit wenig Wasser verdünnt und durch Eis kalt gehalten, so ist die Auflösung wenig gefärbt. Durch Vermischen mit

Wasser entsteht ein starker, gelblichweisser Niederschlag, welcher verändertes Oroselon ist. Wird die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit destillirt, so geht Baldriansäure und eine geringe Menge eines weissen Körpers über, welcher das Hydrat des Oroselons zu sein scheint (s. ob. 2).

5) *Verhalten des Athamantins zu Alkalien.* Reine *Alkalien* zersetzen das Athamantin ebenfalls vollständig unter Bildung von baldriansauren Salzen. In einer concentrirten Kalilauge löst es sich mit rothbrauner Farbe leicht auf. Ist die Lauge verdünnt, so erfolgt die Lösung unter Mitwirkung der Wärme. Wird die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich Baldriansäure aus, und zugleich entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, welcher saure Eigenschaften besitzt, und in Verbindung mit den Basen die Zusammensetzung des Oroselons hat. Durch Kochen mit *Kalkmilch* und *Barytwasser* wird das Athamantin auf gleiche Weise zersetzt.

Zusammensetzung des Athamantins. Das Athamantin zeigt ähnliche Verhältnisse wie die Fette, und es kann als eine Verbindung von Oroselon, welches die Rolle des Glycyloxyds spielt, mit Baldriansäure betrachtet werden. Da sich dieser Körper aber als Ganzes mit der Salzsäure und schwefligen Säure verbindet, so lässt sich auch annehmen, dass er erst in die genannten Stoffe zerfalle.

Das *Oroselon und die mit demselben verwandten Verbindungen* sind im zweiten Bande abgehandelt.

Cetrarin.

Berzelius: Lehrbuch 7; 446.
Rigatelli: Pharmaceutisches Centralblatt 1835; 858.
Herberger: Annal der Pharmaz. 21; 142. Man sehe S. 776: *Schnedermann.*

§. 708. *Vorkommen und Darstellung.* Das Cetrarin wurde zuerst von *Berzelius* und später von *Herberger* genauer untersucht. Es findet sich im sogenannten isländischen Moos (Cetraria Islandica) *). Nach *Herberger* wird das Cetrarin auf folgende Weise gewonnen: Fein gestossenes isländisches Moos wird so lange mit kochendem Weingeist erschöpft, als derselbe noch

*) Nach einer Analyse von *Berzelius* enthalten 100 Theile isländisches Moos: Blattgrün 1,6, Cetrarin 3,0, Zucker 3,6, Gummi 3,7, Extractabsatz 7,0, Moosstärke 44,6, lichensaures Kali, lichensauren Kalk und phosphorsauren Kalk 1,9, Stärke-artiges Skelett 36,2.

einen bittern Geschmack annimmt, und dann der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Aus dem Rückstande setzt sich das Cetrarin in Körnern ab, welche noch feucht mit Aether und kaltem Wasser abgewaschen werden. Das nun farblos gewordene Cetrarin wird zur vollständigen Reinigung in 200 Theilen kochendem Weingeist gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich allmälig das Cetrarin aus, und was noch gelöst bleibt, wird durch Verdunsten des Weingeists gewonnen.

Rigatelli kocht 1 Theil zerstossenes Moos $1/2$ Stunde lang mit 6 Theilen Weingeist von 0,900 spezif. Gewicht, presst dasselbe dann aus und behandelt es noch mit 2 Theilen kaltem Wasser. Die beiden Flüssigkeiten werden vermischt, mit etwas concentrirter Schwefelsäure (auf 1 Pfd. Moos 7 Drachmen Säure) versetzt, und mit 18 Theilen Wasser stark geschüttelt. Das Cetrarin, welches sich absetzt, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, dann in 24 Theilen gewöhnlichem Spiritus gelöst, die Lösung mit 54 Theilen kochendem Wasser vermischt, und hierauf $1/3$ Theil Schwefelsäure zugesetzt; während des Erkaltens scheidet sich das Cetrarin krystallinisch aus. 1 Pfund Moos soll $2^1/_2$ Drachme Cetrarin geben. Dasselbe enthält aber noch Gips.

709. *Eigenschaften.* Das reine Cetrarin erscheint nach *Herberger* als völlig weisses, der Bittererde ähnliches Pulver, öfters auch in Gestalt kleiner Kügelchen ohne krystallinische Bildung. Wird es schwach zusammengepresst, so nimmt es Seidenglanz an; es färbt sehr stark ab, ist leicht und Luft-beständig, Geruch-los, und besitzt, besonders in der weingeistigen Lösung, einen reinen, höchst bittern Geschmack. Es ist in Weingeist, Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Kreosot u. s. w. sehr wenig löslich. Am meisten wird es vom absoluten Weingeist gelöst; derselbe löst kochend 1,70 und bei 14^0 0,28 Theile Cetrarin. Kochender Aether nimmt 0,93 und Aether von 14^0 0,57 Theile auf; in Wasser ist es noch weniger und in fetten Oelen gar nicht löslich. Sämmtliche Lösungen reagiren nicht sauer, und wird zu denselben eine Mineralsäure gesetzt, so scheidet sich das Cetrarin in Gallert-artigen Flocken aus. Pflanzensäuren scheinen die Löslichkeit des Cetrarins nicht zu vermindern.

§. 710. *Zersetzungen.* 1) Das Cetrarin ist nur unvollkommen schmelzbar, bei 125^0 nimmt es eine braune Farbe an, und höher erhitzt, entwickelt sich ein saures Oel, während eine schwammige Kohle zurückbleibt.

2) Wird das Cetrarin lange Zeit mit Wasser gekocht, so

wird es zersetzt; das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an, und das Ungelöste wird zuletzt ganz braun.

3) *Salpetersäure* im concentrirten Zustande verwandelt das Cetrarin unter Entwicklung von Stickoxydgas in eine gelbe, harzige Masse, welche sich in der Säure nur unvollständig löst. *Chlor*, *Brom* und *Jod* sind ohne Wirkung auf dasselbe.

4) *Concentrirte Schwefelsäure* zerstört das Cetrarin; es wird gelb, roth, endlich tiefbraun, und die Anfangs zusammengebackene Masse löst sich später wieder auf. Wird die braune Lösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein brauner Niederschlag, während die Flüssigkeit vollkommen entfärbt wird. Der erhaltene Niederschlag ist in Wasser und Säuren unlöslich; Alkalien nehmen ihn mit brauner Farbe auf, und Säuren schlagen den Körper aus der alkalischen Lösung wieder vollständig nieder.

5) *Concentrirte Chlorwasserstoffsäure* löst ein wenig Cetrarin auf, während das Ungelöste eine *dunkelblaue Farbe* annimmt; Gasentwicklung wird bei dieser Veränderung nicht wahrgenommen. Wird das Cetrarin einige Zeit mit *verdünnter* Salzsäure gekocht, so findet dieselbe Farbenänderung statt. Das Cetrarin, welches sich anfangs aufgelöst hat, fällt, wenn das Kochen einige Zeit gedauert, mit blauer Farbe zu Boden. Wird *chlorwasserstoffsaures Gas* mit Cetrarin zusammengebracht, so fängt dasselbe nach gelindem Erwärmen zu schmelzen an; es bläht sich auf und verkohlt, während eine orangrothe, Oel-artige Flüssigkeit überdestillirt, und zugleich eine geringe Menge eines rothgefärbten Sublimats gebildet wird.

Gerbstoff und *Gallussäure* bringen in der wässrigen und weingeistigen Lösung des Cetrarins keinen Niederschlag hervor.

§. 711. *Verbindungen. Kaustische und kohlensaure Alkalien* lösen ohne Verlust ihrer alkalischen Reaction das Cetrarin leicht auf. Wird eine verdünnte reine Kalilösung vollständig mit Cetrarin gesättigt, und die erhaltene Lösung mit Essigsäure schwach übersättigt, so scheidet sich *Cetrarin-Kali* in weissen gelatinösen Flocken aus, welches durch Auflösen in kochendem Weingeist rein erhalten werden kann. Das Cetrarin-Kali gibt mit *Eisensalzen* einen rothen, mit *Kupfersalzen* einen grünlichen, und mit *Blei-* und *Silbersalzen* einen weissen Niederschlag. Eine weingeistige Lösung des Cetrarins gibt ferner mit *arseniger Säure Kobalt-*, *Nickel-*, *Zink-*, *Kadmiumoxyd-*, *Quecksilber-* u. *Manganoxydulsalzen* Niederschläge; *nicht gefällt* werden: *Quecksilberoxydsalze*, *einfach* und *anderthalb Cyaneisenkalium*; *Goldlösung* hin-

gegen bringt einen schwarzen und *Platinlösung* einen Lila-farbigen Niederschlag, jedoch erst nach einigen Stunden hervor.

§. 712. *Cetrarinblau.* Das Cetrarinblau entsteht, wie bereits angegeben wurde, durch Einwirkung der wässrigen Salzsäure auf das Cetrarin. Es trocknet am Lichte zu einer hellblauen, grünlichen Masse ein, welche aber unter Wasser wieder die dunkelblaue Farbe annimmt. In Wasser, Weingeist etc. ist es in geringer Menge löslich; die Auflösungen schmecken bitter. Wird es längere Zeit mit Wasser gekocht, so wird es wie das reine Cetrarin zersetzt. *Concentrirte Salpetersäure* löst es mit Rosen-rother Farbe auf; aus der Lösung wird es durch Wasser wieder mit blauer Farbe niedergeschlagen. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure wird das Cetrarinblau unter Bildung eines gelben Harzes und von Kleesäure zersetzt. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Cetrarinblau mit Blut-rother Farbe auf; Wasser scheidet es wieder mit blauer Farbe aus; nach einiger Zeit geht die rothe Farbe der Lösung in Braun über, und dann schlägt Wasser einen braunen Körper nieder. Wird das Cetrarinblau in einer Auflösung von *Chlorzinn* gelöst, welche ein wenig Chlorgold enthält, und die Lösung mit etwas Kali versetzt, so fällt ein blauer Körper zu Boden, welcher aus *Cetrarinblau* und *Zinnoxyd* besteht.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Schnedermann* (Annal. der Pharmaz. 54; 143) ist das beschriebene Cetrarin noch mit 2 Substanzen vermischt. Das *reine Cetrarin* besitzt saure Eigenschaften, einen sehr bittern Geschmack, und bildet schöne, farblose, Nadel-förmige Krystalle. Es besteht aus: C_{34} H_{16} O_{15} und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Das Ammoniaksalz ist: $= 2\ (NH_3)$, C_{34} H_{16} O_{15}, und das Bleisalz: $= 2\ (PbO)$, C_{34} H_{16} O_{15}.

Der *eine Körper*, welcher im rohen Cetrarin vorkömmt, ist indifferent und krystallisirt in höchst feinen Nadeln; der *andere* verhält sich wie eine fette Säure; er krystallisirt in geschoben vierseitigen, Atlas-glänzenden Tafeln, ist leicht schmelzbar und entspricht der Formel: HO, C_{20} H_{24} O_5. (Nähere Angaben fehlen noch.)

Cocculin.

Picrotoxin (von πικροσ bitter und Toxicum, Gift).

C_{10} H_6 O_4.

Atomgewicht: H = 1 . 108. O = 100 . 1237,5.

100 Theile: C 73,10 H 2,98 O 23,92 *).

Boullay: Bulletin de pharmac. 4.

Cassaseca: Annal. de chimie et de physiq. 30; 307.

Oppermann: Magazin für Pharmaz. 10; 192.

*) Das Cocculin wurde von *Pelletiér* und *Couërbe*, *Oppermann* und zuletzt von

Pelletièr und *Couèrbe*: Annal. der Pharmaz. 10; 192.
Regnault: Erdm. und March. Journal.
Francis: Chemic. Gaz. 1843. 6.

§. 713. *Vorkommen.* Das Cocculin wurde von *Boullay* in den Kokelskörnern (Menispermum Cocculus) entdeckt, und er glaubte, dasselbe besitze basische Eigenschaften. *Nees von Essenbeck* und *Cassaseca*, so wie *Oppermann*, wiesen die Unrichtigkeit dieser Ansicht nach; *Pelletièr* und *Caventou* geben sogar an, dass dasselbe schwach sauer reagire. Die giftigen, betäubenden Eigenschaften der Kokelskörner kommen dem Cocculin zu.

§. 714. *Darstellung.* 1) Die von den Schaalen befreiten Kokelskörner werden zerstampft, mit Weingeist ausgezogen und die weingeistige Flüssigkeit bis zur Extractdicke abgedampft. Das erhaltene Extract wird mit kochendem Wasser ausgezogen, und die wässrige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt; während des Erkaltens krystallisirt das Cocculin (*Pelletièr* und *Couèrbe*).

2) Die geschälten, durch Auspressen vom fetten Oele befreiten Kokelskörner werden mit Weingeist ausgezogen, von dem erhaltenen Auszug der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das Oel, welches sich abscheidet, wird abgenommen, und die wässrige Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Das Cocculin, welches sich ausscheidet, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser-haltigem Weingeist gereinigt. Aus 16 Unzen Körner erhielt *Wittstock* 2 Drachmen Cocculin.

§. 715. *Eigenschaften.* Das Cocculin krystallisirt in Nadeln und in durchsichtigen Blättchen; es ist Geruch-los, besitzt einen äusserst stark bittern Geschmack, und reagirt weder sauer noch alkalisch. Das Cocculin löst sich in 25 Theilen kochendem und in 150 Theilen kaltem Wasser von + 14°. Kochender Wein-

---

Regnault analysirt. Sie fanden es Sauerstoff-frei. *Francis* will jedoch 0,75 bis 1,3 % Stickstoff gefunden haben. Die Resultate der Analysen sind:

		Pelletièr und *Couèrbe*.	*Oppermann*.		*Regnault*.		
10 At. Kohlenstoff	61,67	60,91	61,434	61,53	60,21	60,47	
6 „ Wasserstoff	6,04	6,00	6,110	6,22	5,83	5,70	C = 6,13.
4 „ Sauerstoff	32,29	33,09	32,456	32,25	33,96	33,83	
	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,00.	

Nach *Pelletièr* und *Couèrbe* ist die Formel für das Cocculin:

$$C_{12}\ H_7\ O_5 = C\ 60,96\ H\ 5,80\ O\ 33,24.$$

geist löst 0,33 und kochender Aether 0,4 von ihrem Gewichte auf; auch von verdünnten Säuren wird es leichter als vom Wasser aufgenommen, und wird die saure Lösung einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen, so krystallisirt das Cocculin unverändert heraus. Innerlich genommen bewirkt es Schwindel, Convulsionen und in grössern Dosen auch den Tod.

§. 716. *Zersetzungen.* Das Cocculin ist nicht flüchtig und zersetzt sich in hoher Temperatur vollständig. *Jod* äussert auf das Cocculin keine Wirkung. *Concentrirte Schwefelsäure* übt bei gewöhnlicher Temperatur keine bedeutende Wirkung aus; nach längerer Zeit aber färbt sich das Cocculin gelb und später Safran-roth, und bei der geringsten Erwärmung wird es gänzlich zerstört und verkohlt. *Salpetersäure* zersetzt es unter Bildung von Kleesäure.

In Wasser gelöste *Alkalien* lösen das Cocculin in grosser Menge auf, ohne ihre alkalische Reaction zu verlieren. Durch Zusatz von Säuren wird das Cocculin wieder niedergeschlagen. Wirken die Alkalien im *concentrirten Zustande* ein, besonders bei gelinder Wärme, so wird das Cocculin vollkommen verändert, und in eine Orange-gelbe, durch das Alkali löslich gewordene Substanz verwandelt; Säuren schlagen aus der alkalischen Lösung dieselbe als braunes Pulver nieder.

Die Auflösung des *Cocculins* in *verdünnten Alkalien* gibt mit *Erd-* und *Metallsalzen* Niederschläge. Die *Bleiverbindung* ist jedoch nicht immer gleich zusammengesetzt. Aus der Analyse derselben ergab sich das Atomgewicht des Cocculins einmal zu 1510,7 und ein andermal zu 1704,4. In diesen Verbindungen scheint überhaupt das Cocculin nur sehr lose gebunden zu sein.

§. 717. *Untercocculinsäure* (Unterpicrotoxinsäure) C_{22} H_{13} O_8 (?). Unter dem höchst unpassenden Namen *Unterpicrotoxinsäure* haben *Pelletièr* und *Couërbe* aus den Schaalen der Kokelskörner eine Substanz erhalten, von der es noch sehr zweifelhaft ist, ob sie als eine reine Verbindung angesehen werden kann. Sie wird erhalten, wenn das Weingeistextract, erhalten von den Schaalen der Kokelskörner, mit Wasser, verdünnten Säuren und Aether nach einander ausgezogen, der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, die Lösung abermals abgedampft, und der Rückstand nochmals mit Aether, um alles Fett zu entfernen, ausgewaschen wird. Was nun zurückbleibt, ist die *Untercocculinsäure.* Sie besitzt ein braunes, harziges Ansehen, ist fest, krystallisirt nicht, löst sich weder in Wasser noch in Aether. In Alkalien ist sie leicht löslich, und Säuren schlagen sie wieder als braunes Pulver nieder. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus: C 64,14 H 6,09 O 29,77. Die Sättigungscapacität wurde nicht bestimmt.

Menispermiusäure. Nach *Boullay* wird aus der weingeistigen Flüssigkeit, aus welcher sich das Cocculin abgeschieden, durch Verdunsten ein Körper in Krystallen erhalten, welcher Lakmus röthet, keinen Geschmack besitzt, sich in Wasser nur wenig löst, und mit Alkalien krystallisirbare Verbindungen gibt.

Columbin.

100 Theile: C 66,36 H 6,17 O 27,47 (*Liebig*).

Wittstock: Pogg. Annal. 19; 298.
Liebig: ibid. 21; 30.

718. *Vorkommen und Darstellung.* Das Columbin wurde in der Columbowurzel, welche von Menispermum palmatum *Lamb.* abstammen soll, von *Wittstock* entdeckt und von *Liebig* analysirt. Die gestossenen Wurzeln werden mit Aether von 0,725 spezif. Gewicht ausgezogen, und durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung das Columbin gewonnen. Es kann auch erhalten werden durch Extraction der gestossenen Wurzeln vermittelst Weingeist von 0,835 spez. Gewicht. Der weingeistige Auszug wird bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt; aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Tagen das unreine Columbin aus. Dasselbe wird mit Wasser abgewaschen, dann in Weingeist gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, und dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen. 8 Unzen Columbin geben 1 Drachme Columbin.

§. 719. *Eigenschaften.* Das Columbin krystallisirt in schönen, durchsichtigen, verticalen, rhombischen Prismen, deren Enden nach *G. Rose* durch ein horizontales Prisma begrenzt sind, welches den längern Diagonalen des rechtwinklichen Querschnittes des verticalen Prisma's parallel ist. Es ist Geruch-los, besitzt einen bittern Geschmack, und zeigt weder saure noch basische Reaction. Kochender Weingeist von 0,835 spez. Gew. löst $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ Columbin; Wasser, Weingeist und Aether nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig davon auf, dennoch schmecken die Lösungen bedeutend bitter; auch in ätherischen Oelen ist es löslich. In Essigsäure von 1,040 spez. Gewicht löst sich das Columbin in demselben Verhältniss, wie in kochendem Weingeist; aus der sauren Lösung krystallisirt es in regelmässigen Krystallen.

§. 720. *Zersetzungen.* Das Columbin schmilzt wie Wachs und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne Bildung von Ammoniak. Bei Zutritt der Luft verbrennt es mit stark russender

Flamme. *Salpetersäure* von 1,25 spez. Gewicht wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht auf dasselbe ein; in der Wärme wird es unter Entwicklung von wenig salpetriger Säure gelöst, und durch Zusatz von Wasser nur theilweise gefällt. *Schwefelsäure* löst das Columbin erst mit gelber und später mit dunkelrother Farbe auf; durch Zusatz von Wasser erfolgt ein Niederschlag eines Rost-farbigen Pulvers. *Salzsäure* wirkt nur unbedeutend ein.

Kaustische Alkalien lösen das Columbin sehr leicht auf, und Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder unverändert nieder. Sowohl die weingeistige als essigsaure Lösung des Columbins wird weder von *salpetersaurem Silberoxyd*, noch *essigsaurem Bleioxyd* verändert; auch die übrigen *Metallsalze*, so wie *Gallustinctur* sind ohne Wirkung auf dieselben.

Hesperidin.

Aurantiin.

Lebreton: Journal de pharmac. 14; 377.

Jonas: Archiv für Pharmaz. 27; 186.

§. 721. *Vorkommen und Darstellung.* Das Hesperidin wurde von *Lebreton* in dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschaalen entdeckt. Es wird nach *Lebreton* auf folgende Weise erhalten: Unreife Pomeranzen, welche einen Durchmesser von ungefähr 6 Linien haben, und von ihrer innern Masse und den äussern Schaalen befreit worden sind, werden mit reinem Wasser bei 25—30° ausgezogen. Die braune, bittere Lösung wird bis auf $^3/_4$ verdunstet, und dann zur Entfernung des coagulirten Albumins filtrirt. Das Filtrat wird mit Kalkwasser gesättigt, und bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft. Dieser Syrup wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung mit Wasser vermischt, und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in einer Flasche in dem 20fachen Gewichte destillirten Essigs durch starkes Schütteln gelöst. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung das Hespiridin in Krystallen aus. *Jonas* macerirt grüne Pomeranzenfrüchte in einem gläsernen Gefässe mit saurem Wein, dem etwas Weingeist zugesetzt wird, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Jahr. Während dieser Zeit bildet sich ein weisser, der kohlensauren Bittererde ähnlicher Anflug von Hesperidin, welcher durch öfters Schütteln zum Präcipitiren gebracht wird. Der auf mechanische Weise erhaltene Niederschlag wird durch Auswaschen mit Wasser auf dem Filter gereinigt, und dann in kochendem Wasser gelöst.

Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich das Hesperidin in Nadel-förmigen Krystallen aus.

§. 722. *Eigenschaften.* Das Hesperidin krystallisirt in weissen Seiden-glänzenden, Büschel-förmig vereinigten Nadeln; es ist Geruch- und Geschmack-los, reagirt weder sauer noch basisch, und schmilzt in gelinder Hitze. In Wasser und kaltem Weingeist ist es nur wenig, und in Aether unlöslich; dagegen löst es sich leicht in kochendem Weingeist, in Alkalien und Essigsäure.

§. 723. *Verbindungen und Zersetzungen.* Das Hesperidin ist nicht flüchtig und wird in hoher Temperatur vollständig zersetzt. Wird dasselbe mit *verdünnter Salzsäure* gekocht, so entsteht eine sauerschmeckende Flüssigkeit von Safran-gelber Farbe. Die erhaltene Substanz verpufft auf glühenden Kohlen und enthält salpetrige Säure; sie wird von Alkalien nicht zersetzt. In *concentrirter Schwefelsäure* ist das Hesperidin in der Kälte mit Gold-pomeranzengelber Farbe löslich, und es wird durch Wasser wieder unverändert aus der Lösung niedergeschlagen; Alkalien bewirken in derselben eine Pomeranzen-gelbe Fällung. Wird Hesperidin mit *Salzsäure* gekocht, so bleibt es unverändert. Wird aber eine alkalische Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure gekocht, so fällt bei einer bestimmten Concentration das Hesperidin als ein Salzsäure-haltiges, Orange-gelbes Pulver nieder. Mit einer concentrirten Lösung von *Citronensäure* gekocht, bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit von bitterm Geschmack. Höchst *concentrirte Essigsäure* löst es unter Mitwirkung der Wärme vollständig auf; aus der gelbgrünlichen Lösung wird es durch Weingeist in weissen, Warzen-förmigen Krystallen gefällt, welche aus Essigsäure und Hesperidin bestehen und einen stark Pomeranzen-bittern Geschmack besitzen.

Mit den ätzenden Alkalien verbindet sich das Hesperidin sehr leicht. Die *Kali-* und *Natronverbindungen* werden erhalten durch Auflösen des Hesperidins in reiner Kali- oder Natronlauge. Die Lösungen haben eine tief dunkel-pomeranzenrothe Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein ziegelrothes Pulver aus. Die *Ammoniakverbindung* bleibt nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung zurück; sie besitzt eine grünlichgelbe Pomeranzenfarbe. Wird Hesperidin mit Kalk und Wasser gekocht, so entsteht *Hesperidin-Kalk*, welcher durch Weingeist aus der wässrigen Lösung präcipitirt wird; er ist in Wasser mit gelber Farbe löslich *(Jonas)*.

Wird die verdünnte Lösung des *Hesperidin-Kali* mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so scheidet sich nach einiger Zeit ein

Harz-ähnlicher Körper aus von tief Orangen-rother Farbe. Derselbe ist in Weingeist unlöslich; von Wasser und concentrirter Schwefelsäure wird er mit Rosen-rother, von wässerigem Ammoniak mit grünlichgelber und von ätzendem Kali mit tief rother Farbe gelöst.

Wiedemann hat aus dem weissen Theil des Pericarpiums der unreifen Pomeranzen durch Behandlung mit Weingeist einen krystallisirbaren Stoff abgeschieden, welcher in seinen Eigenschaften nicht ganz mit dem Hesperidin übereinkommt (*Büchners* Repert. 32; 207). Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, Glas-glänzend, Geruch-los, schmecken eigenthümlich schwach süsslich, erfrischend, aber nicht bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordern sie 40 und in der Siedhitze 20 Theile Wasser zur Lösung; in Weingeist, Aether und Oelen sind sie unlöslich. Von der *Schwefelsäure* werden die Krystalle ohne Zersetzung aufgelöst. *Salpetersäure* bildet Kleesäure. Aus kohlensaurem Ammoniak wird die Kohlensäure unter Brausen ausgetrieben etc. (Ueber Hesperidin vergl. man auch *Vester* u. *Landerer:* Buchners Repert. 49; 303, und 53; 208.)

Limonin.

Limon.

$C_{42}\ H_{25}\ O_{13}$ (?).

100 Theile:	C 66,17	H 6,55	O 27,32	
Gefunden:	C 66,04	H 6,49	O 27,47	C = 75,12.
„	C 66,13	H 6,57	O 27,30	H = 12,5.
„	C 65,62	H 6,32	O 28,06	

Bernay: Büchner's Repert. 21; 306.
Schmidt: Annal. der Pharmaz. 51; 338.

§. 724. *Vorkommen und Darstellung.* Dieser von *Bernay* entdeckte und von *Schmidt* genauer untersuchte Stoff findet sich in den Kernen der Citronen und Apfelsinen. Die gereinigten, aber nicht geschälten Kerne werden mit Wasser zu einem Teig angestossen, und derselbe mit kaltem Weingeist extrahirt. Die weingeistige Lösung wird verdunstet und heiss filtrirt; nach dem Erkalten scheidet sich das Limonin als weisses, krystallinisches Pulver aus.

§. 725. *Eigenschaften.* Das Limonin stellt microscopische Krystalle dar, welche dem rhombischen System angehören. Es besitzt einen rein bittern Geschmack; es ist in Wasser, Aether und Ammoniak sehr schwer löslich, leichter aber in Weingeist und Essigsäure, und am leichtesten in reiner Kalilauge. Aus der essigsauren Lösung wird es leicht in Krystallen gewonnen, die keine Spur von Essigsäure enthalten. Die weingeistige Lösung reagirt ganz neutral, und sie gibt mit Baryt-, Kalk-, Blei-, Silber-, Quecksilbersalzen etc. keinen Niederschlag. Das Limonin kann

bis auf 200° erhitzt werden, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden; bei 244° schmilzt dasselbe zu einem gelbgefärbten, klaren, Harz-ähnlichen Liquidum, das zu einer amorphen Masse erstarrt, welche auch nach mehreren Tagen keine krystallinische Bildung annimmt. Dieselbe löst sich in reiner Essigsäure, und aus der Lösung krystallisirt unverändertes Limonin. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es mit Blut-rother Farbe gelöst; Wasser scheidet es wieder unverändert aus. Es wird selbst von *concentrirter Salpetersäure*, so wie von einem Gemenge von *saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure nach längerm Kochen nicht verändert (Schmidt).*

Mekonin.

Mekon.

$C_{20}\ H_{10}\ O_8$ (?).
100 Theile: C 62,307 H 5,086 O 32,907.
Gefunden: C 61,965 H 5,128 O 32,907.

Couërbe: Annal. de chimie et de physiq. 55; 136. Pogg. Annal. 27; 662.

§. 726. *Vorkommen und Darstellung.* Das Mekonin wurde von *Couërbe* im Opium entdeckt *). Es kann auf folgende Weise erhalten werden: Das Opium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, und die wässrige Lösung bis auf 8—15° *Beaumé.*, je nach der Lufttemperatur abgedampft. Die eingedampfte Flüssigkeit wird warm mit Ammoniak vermischt, wodurch einige organische Basen und etwas Mekonin etc. gefällt werden. Das meiste Mekonin bleibt aber mit andern Stoffen gelöst. Während der Abkühlung scheiden sich aus der Lösung Krystalle von Narceïn und etwas Mekonin aus. Die von den Krystallen befreite Mutterlauge wird etwas abgedampft und dann mit reinem Aether geschüttelt, welcher das Narceïn, Mekonin und einen Oel-artigen Körper auflöst. Hierauf wird der Aether verdunstet, und der Rückstand mit

*) Das Opium, welches aus den grünen Samenkapseln vom Papaver somniferum theils durch Einschnitte, theils durch Auspressen gewonnen wird, ist eine aus verschiedenartigen Stoffen bestehende Masse. Dasselbe enthält mehrere Stickstoff-haltige organische Salzbasen, wie Narcotin, Morphin, Codeïn, Narceïn, ferner Meconsäure, verschiedene Salze und auch Mekonin. Ausführliche Untersuchungen über das Opium haben *Pelletièr*, *Couërbe*, *Robiquet*, *Mulder*, *Biltz* und *Schindler* geliefert. Ich theile hier die von *Mulder* erhaltenen Resultate der Analysen von 5 Opiumsorten mit, welche alle von Smyrna kamen, und welche am meisten Meconin enthalten sollen.

kochendem Wasser behandelt, welches nur das Mekonin löst. Die wässrige Lösung wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und das erhaltene Mekonin durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

§. 727. *Eigenschaften.* Das Mekonin krystallisirt in weissen, 6seitigen Prismen. Es ist Geruch-los und im Anfang Geschmacklos, später aber zeigt es einen schwachen Geschmack. Es schmilzt bei 90° und destillirt bei 155° über. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen, Fett-ähnlichen Masse. Von kaltem Wasser erfordert es 265,75 Theile, von siedendem 18,55 Theile zur Auflösung. Wird das Mekonin mit warmem Wasser zusammengebracht, so verlieren die Krystalle zuerst ihre Gestalt, werden weich, schwimmen in Flocken auf dem Wasser, schmelzen dann zu einer öligen Flüssigkeit, welche sich zuletzt im Wasser löst. Weingeist, Aether und ätherische Oele lösen das Mekonin reichlicher, als das Wasser. Auch Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure lösen, selbst im concentrirtesten Zustande, das Mekonin ohne Zersetzung auf.

§. 728. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Das Mekonin löst sich ohne Entwicklung von salpetriger Säure in *concentrirter Salpetersäure* mit gelber Farbe auf. Nach dem Verdunsten bleiben gelbe Tropfen von Nitromekonsäure zurück, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarren.

Narcotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codeïn	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narceïn	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Cautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummi-artiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

Im bengalischen Opium fand *Merk* noch einen indifferenten krystallisirbaren Stoff, welchem er den Namen *Porphyroxin* gegeben hat (Annal. der Pharmaz. 21; 201).

1 At. Mekonin	$C_{20}\,H_{10}\,O_8$	$=$ 1 At. Nitromekoninsäure	$N\,C_{20}\,H_9\,O_{12}$
+ 1 „ Salpetersäure	$N\,O_5$	1 „ Wasser	$H\,O$
	$N\,C_{20}\,H_{10}\,O_{13}$.		$N\,C_{20}\,H_{10}\,O_{13}$.

2) *Chlorgas* färbt bei gewöhnlicher Temperatur das Mekonin nur langsam gelb. Wird es aber über geschmolzenes Mekonin geleitet, so färbt es sich unter Absorption von Chlor roth; es bildet sich eine Chlorverbindung, welche durch Einwirkung von Kali in Mechloïnsäure zerfällt, und ein harziger Körper.

Die Lösung des Mekonins gibt mit *Bleizuckerlösung* keinen Niederschlag; *Bleiessig* scheint jedoch eine Verbindung zu fällen. *Kali* und *Natron* lösen das Mekonin auf, ohne sich mit demselben zu verbinden. In reinem *Ammoniak* ist es unlöslich, und durch kohlensaures Ammoniak wird es aus der alkalischen Lösung niedergeschlagen.

§. 729. *Nitromekoninsäure* $C_{20}\,H_9\,O_8,\ N\,O_4$. Die Nitromekoninsäure krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in vierseitigen, sehr langen und sehr zerbrechlichen, jedoch nicht völlig weissen, Wasser-freien Krystallen, welche bei 150° schmelzen, und sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe lösen. Wird zu der Lösung Aether gesetzt, so tritt augenblicklich Entfärbung ein; die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier. *Couërbe* fand die Nitromekoninsäure zusammengesetzt aus:

			Gefunden.
20 At.	Kohlenstoff	50,65	50,326
9 „	Wasserstoff	3,72	3,940
12 „	Sauerstoff	39,46	39,375
1 „	Stickstoff	5,87	6,359
		100,00	100,000.

Die Krystalle der Nitromekoninsäure verflüchtigen sich bei 190° zum Theil unzersetzt; ein anderer Theil jedoch trocknet ein und zersetzt sich bei gesteigerter Hitze unter Verbreitung eines Geruchs nach bittern Mandeln.

Concentrirte Säuren zerstören das Nitromekonin nicht, sondern lösen es in gelinder Wärme ohne Zersetzung auf; nach dem Erkalten scheidet sich dasselbe wieder unverändert aus. Werden die Lösungen mit Wasser verdünnt, so werden sie farblos, und es bilden sich lange, blendend weisse Prismen.

Kali, *Natron*, *Ammoniak* und die *alkalischen Erden* lösen die Nitromekoninsäure sehr leicht auf. Die Lösungen haben eine tief gelbe Farbe; Säuren schlagen die Nitromekoninsäure unverändert aus den alkalischen Lösungen nieder. Sie fällt *Eisensalze*

roth und *Kupfersalze* grün. *Mangan-*, *Kalk-*, *Blei-* und *Quecksilbersalz* werden nicht gefällt.

§. 730. *Mechloïnsäure* C_{14} H_7 O_{10}. Wird die durch Einwirkung von Chlor auf Mekonin erhaltene rothe Masse (welche $\frac{1}{3}$tel mehr wiegt, als das angewandte Mekonin und in Wasser und Aether fast unlöslich ist) in kochendem Weingeist von 0,833 spez. Gew. gelöst, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten farblose Krystallkörner heraus, welche bei 125° schmelzen, sich bei 190 bis 192° verflüchtigen, dabei einen Geruch nach Jasmin verbreiten, und in Gestalt von Oeltropfen überdestilliren, während eine gelbe Mutterlauge zurückbleibt, die sauer ist und den grössten Theil des aufgenommenen Chlors enthält. Die Krystalle enthalten 5,43 % Chlor. Werden dieselben in kaustischer Kalilauge gelöst, und die Lösung siedend heiss mit Salpetersäure gesättigt, so bilden sich nach dem Erkalten Krystalle von *Mechloïnsäure*. Diese Säure kann auch erhalten werden, wenn die Chlor-haltigen Krystalle in verdünntem Weingeist gelöst werden, und zu der Lösung salpetersaures Silberoxyd gesetzt wird; es entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, und wird die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, so bilden sich Krystalle von Mechloïnsäure.

§. 731. *Eigenschaften.* Die Mechloïnsäure krystallisirt in Perlmutter-glänzenden, weissen, blättrigen Schuppen, welche sich in Aether lösen. Sie schmilzt bei 160° und verflüchtigt sich bei 165° unter Zurücklassung einer geringen Menge Kohle. Sie reagirt sehr sauer, wird von Aether, Weingeist und Wasser in der Siedhitze gelöst, und beim Erkalten der Lösungen wieder abgesetzt. *Salpetersäure* verwandelt sie in Kleesäure; *Schwefelsäure* und *Salzsäure* äussern keine Wirkung. Die Säure fällt *Blei-* und *Kupfersalze*, aber nicht Eisen-, Kalk-, Quecksilber- und Silbersalze. Sie besteht nach *Couërbe* aus:

				Gefunden.
14	At.	Kohlenstoff	49,600	49,404
7	,,	Wasserstoff	4,049	4,070
10	,,	Sauerstoff	46,357	46,526
			100,000	100,000.

* *Mekoninharz* C_{10} H_5 O_8. Wird die saure Mutterlauge, woraus sich die Chlor-haltigen Krystalle (§. 730) abgesetzt haben, mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein Harz-ähnlicher Körper aus, welcher Chlor enthält. Wird derselbe mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so wird ihm das Chlor entzogen; was zurückbleibt, ist das Mekoninharz.

§. 732. Das Mekoninharz hat noch einmal so viel Sauerstoff als das Mekonin, und für die Mechloïnsäure passt auch die Formel: $C_{20}\ H_{10}\ O_{14}$; das Verhältniss der Kohlen- und Wasserstoffatome ist sich in allen Verbindungen gleich; es könnten daher Mekoninharz und Mechloïnsäure höhere Oxyde von dem Radical des Mekonins sein.

Mekonin	$C_{20}\ H_{10}\ O_{8}$.
Mechloïnsäure	$C_{20}\ H_{10}\ O_{14}$.
Mekoninharz	$C_{20}\ H_{10}\ O_{16}$.

Die Versuche von *Couërbe* geben jedoch über den Zusammenhang der Mechloïnsäure und des Mekoninharzes zu ihren entsprechenden Chlorverbindungen, da die Zusammensetzung der letztern nicht bekannt ist, keinen Aufschluss.

Peucedanin.

Peucedanit.

$C_8\ H_4\ O_2$.

100 Theile: C 70,95 H 5,79 O 23,22.

Schlatter: Annal. der Pharmaz.

Erdmann: Erdm. und March. Journal 16; 42.

§. 733. *Vorkommen und Darstellung.* Das Peucedanin wurde von *Schlatter* in der Wurzel von Peucedanum officinale entdeckt, und von *Erdmann* analysirt. Es wird auf folgende Weise erhalten: Die getrockneten Wurzeln werden mit 80prozentigem Weingeist ausgezogen, und vom Auszug der Weingeist abdestillirt. Aus dem Rückstand scheidet sich in der Ruhe nach einiger Zeit das Peucedanin gleichzeitig mit einer braunen harzigen Substanz aus. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist, und noch besser aus Aether gereinigt.

§. 734. *Eigenschaften.* Das Peucedanin bildet farblose (nach *Erdmann* gelblich gefärbte), durchsichtige, feine, zusammengruppirte, Geschmack- und Geruch-lose Krystallnadeln. Es ist in Wasser unlöslich, und in kaltem Weingeist von 80 Prozent schwer löslich, es löst sich aber leicht mit gelber Farbe in kochendem Weingeist auf; auch in Aether und flüchtigen Oelen ist es löslich. Die weingeistige Lösung hat einen scharfen

*) Nach *Erdmann* besteht das Peucedanin aus:

Kohlenstoff	71,073	69,613	69,848	70,556
Wasserstoff	5,771	5,883	5,973	5,888
Sauerstoff	23,156	24,504	24,179	23,556
	100,000	100,000	100,000	100,000.

aromatischen Geschmack. Es schmilzt bei 60° und geht nur langsam wieder in den festen Zustand über; zuerst bildet sich ein zäher, durchsichtiger Syrup, und erst nach einigen Stunden entstehen einzelne weisse, undurchsichtige Kerne, die sich allmälig vergrössern, bis endlich das Ganze zu einer undurchsichtigen, Wachs-ähnlichen Masse erstarrt. Wird, so bald die Gerinnung beginnt, der zähflüssige Theil umgerührt, so erstarrt das Ganze oft augenblicklich *(Erdmann)*. Beim Schmelzen verliert es nichts an seinem Gewichte. Es ist nicht flüchtig. *Concentrirte Säuren* zerstören dasselbe, verdünnte sind ohne Wirkung. In *Alkalien* ist das Peucedanin löslich, und Säuren schlagen es wieder unverändert nieder; auch in kohlensauren Alkalien und in Ammoniak ist es in der Wärme löslich. Die Niederschläge, welche die weingeistige Lösung des Peucedanins mit mehrern *Metallsalzen* bildet, enthalten *kein Peucedanin*, sondern sind nur die durch Weingeist gefällten Salze. Nur mit *essigsaurem Kupferoxyd* wird ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten, welcher aus 43,3 bis 44,2 % Kupferoxyd besteht = 3 Cu O, $C_8 H_4 O_2$.

§. 735. Beim Auflösen von krystallisirtem Peucedanin, welches wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestellt worden war, in Aether, blieb eine pulverige, weisse Substanz zurück, die sich im Uebrigen wie Peucedanin verhielt. *Erdmann* fand die Verbindung, die er nur einmal erhalten konnte, zusammengesetzt aus:

$$C_8 H_4 O_3 = C\ 63{,}6\ H\ 5{,}19.$$

Im Peucedanin ist das Verhältniss der Kohlen- und Wasserstoffatome das gleiche, wie im Mekonin.

Quassiin.

$C_{20} H_{12} O_6$.
100 Theile: C 66,912 H 6,827 O 26,261 *).

Winkler: Buchners Repert. 54; 85.
Wiggers: Annal. der Pharmaz. 21; 40—48.

*) *Wiggers* fand das Quassiin zusammengesetzt aus:

				gefunden.			
20	At.	Kohlenstoff	66,912	66,542	66,630	66,772	C = 6,13.
12,5	„	Wasserstoff	6,827	6,884	6,888	6,904	
6	„	Sauerstoff	26,261	26,574	26,482	26,524	
			100,000	100,000	100,000	100,000.	

12,5 At. Wasserstoff können aber nicht angenommen werden; auch passt die obige Formel ganz gut zu den erhaltenen Resultaten.

§. 736. *Vorkommen und Darstellung.* Das Quassiin wurde von *Winkler* entdeckt, von *Wiggers* aber zuerst rein dargestellt und analysirt. Es findet sich im Holze von Quassia amara und excelsa und wird nach *Wiggers* auf folgende Weise erhalten: Das geraspelte Holz wird mehrmalen mit Wasser ausgekocht, und das filtrirte Decoct auf $^3/_4$ des Gewichts vom angewandten Holz abgedunstet. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit gelöschtem Kalk vermischt, und nach einem Tage das Ganze filtrirt. Das Filtrat wird fast bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 80prozentigem Weingeist ausgezogen, und dann der Weingeist abdestillirt. Das trockene Extract, welches zurückbleibt, ist ein Gemenge von Quassiin mit Farbstoff, etwas Kochsalz etc.; es besitzt ein krystallinisches Ansehen, eine gelbe Farbe und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Dasselbe wird in Wasser-freiem Weingeist gelöst, und die Lösung mit Aether vermischt, wodurch eine braune Masse abgeschieden wird. Das Auflösen in Weingeist und Vermischen mit Aether wird so oft wiederholt, bis nach der Verdunstung des Aethers das Quassiin bei Zusatz von wenig Wasser in reinen Krystallen zurückbleibt. 8 Pfund Holz geben nur 1 Drachme Quassiin.

§. 737. *Eigenschaften.* Das Quassiin bildet sehr kleine, weisse, undurchsichtige, wenigglänzende Krystalle, die sich auf manigfache Weise zusammenhängen. Zur Bildung dieser Krystalle ist aber Wasser nöthig; dieselben enthalten zwar kein Wasser, und die Wirkung des letztern scheint darin zu bestehen, dass es den Weingeist vollständig in sich aufnimmt. Wird die weingeistige Lösung verdunstet, so bleibt das Quassiin als Firniss-artiger Körper zurück. Es ist Luft-beständig, Geruch-los, und schmeckt ausserordentlich bitter, ganz wie das Quassiaholz. 100 Theile Wasser von 12^0 lösen 0,45 Theile Quassiin auf; durch Salze und leicht lösliche organische Stoffe wird aber die Löslichkeit sehr vermehrt; das beste Lösungsmittel ist Wasser-freier Weingeist; die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz, und nach dem Erkalten bildet es eine halbdurchsichtige, etwas gelbliche, sehr spröde Masse.

§. 738. *Zersetzungen.* Bei der trockenen Destillation liefert es die gewöhnlichen Produkte. Bei offener Luft verbrennt es wie ein Harz. *Salpetersäure* von 1,25 spez. Gewicht löst in der Kälte sehr viel Quassiin auf, und wie es scheint ohne Zersetzung. Die Lösung ist Farb-los und schmeckt ausserordentlich bitter; beim Erwärmen aber entwickeln sich rothe Dämpfe unter Bildung von Kleesäure. *Chlor* und *Jod* reagiren sichtbar nicht auf die Lösung des Quassiins. *Concentrirte Schwefelsäure* löst

das Quassiin in reichlicher Menge auf; durch Wasser wird es wieder unverändert gefällt; beim Erhitzen aber wird dasselbe verkohlt.

Verdünnte Säuren vermehren die Löslichkeit des Quassiins in Wasser; sie werden aber nicht im Geringsten neutralisirt. Die salzsaure Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten reines Quassiin. Auch *verdünnte Alkalien* vermehren seine Löslichkeit, ohne gesättigt zu werden. Die *wässrige* Lösung des Quassiins gibt mit *Gerbstoff* einen sehr reichlichen, weissen Niederschlag; *Sublimat*, *Eisenlösungen*, *Bleizucker* und *Bleiessig* bringen in derselben keine Veränderung hervor. Auch die *weingeistige* Lösung wird durch *Bleizucker* und *Bleiessig* nicht gefällt; *Sublimat* aber veranlasst eine Trübung, welche wahrscheinlich nur von Quassiin herrührt.

Santonin.

$C_{30}\ H_{18}\ O_5$.

100 Theile: C 73,63 H 7,21 O 19,16 *).

Kahler: Brandes Archiv 34; 318, und 35; 217.
Alms: ibid. 39; 190.
Trommsdorff: Annal. der Pharmaz. 11; 190.
Ettling: ibid. 208.

§. 739. *Vorkommen und Darstellung.* In den Blumenspitzen mehrerer Arten Artemisia, namentlich Art. santonica und judaica, einem Gemenge von Blüthen, Blumenknospen und unreifen Samen, welches unter dem Namen *Wurmsamen* (Simen cinae) bekannt ist, entdeckten gleichzeitig *Kahler* und *Alms* das Santonin, welches später von *H. Trommsdorff* genauer untersucht und von *Liebig* und *Ettling* analysirt wurde. Das Santonin wird nach *Trommsdorff* auf folgende Weise erhalten: 4 Theile gröblich zerstossener Wurmsamen wird mit 1½ Theilen trockenem Aetzkalkhydrat gemengt, und 3 Mal mit 16 bis 20 Theilen Brandtwein (von 0,93—0,94 spez. Gewicht) ausgezogen. Die vereinigten, rein gelben Auszüge werden so weit destillirt, dass 12 bis

*) Das Santonin wurde von *Ettling* und *Liebig* analysirt. Die Resultate sind:

	Ettling.		*Liebig.*
Kohlenstoff	73,685	73,021	73,509
Wasserstoff	7,478	7,472	7,466
Sauerstoff	18,837	19,507	19,025
	100,000	100,000	100,000.

16 Theile Rückstand bleiben. Dieser wird nach dem Erkalten filtrirt und zur Hälfte abgedampft; die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure schwach übersättigt, und einige Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich an den Seitenwänden und dem Boden des Gefässes das Santonin in grossen, Feder-artigen Krystallen ab, gemengt mit einer braunen, harzigen, Kalk-haltigen Substanz. Aus der Mutterlauge wird durch Abdampfen noch eine grössere Menge unreines Santonin gewonnen. Dasselbe wird mit kleinen Quantitäten kaltem Weingeist so lange abgewaschen, bis sich das Harz gelöst hat, und das Santonin weiss erscheint. Es wird sodann in dem 10fachen Gewichte siedendem Weingeist von 80 % gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle behandelt, und kochend filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Santonin in blendend weissen Krystallen.

§. 740. *Eigenschaften.* Das Santonin krystallisirt in plattgedrückten, sechsseitigen Säulen, in rectangulären Tafeln und in Feder-artigen Krystallen. Die Krystalle sind Farb- und Geruch-los, und zeigen nur nach längerm Kauen einen schwach bittern Geschmack; sie besitzen eine stark Licht-brechende Kraft, sind an der Luft unveränderlich, wenn sie vor dem Lichte geschützt sind; werden sie aber dem Sonnenlichte nur kurze Zeit ausgesetzt, so werden sie gelb. Das spez. Gewicht des Santonins ist 1,247; es schmilzt zwischen 168 bis 170° zu einer Farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das bei 100° getrocknete Santonin verliert in höherer Temperatur kein Wasser. Zu seiner Lösung bedarf es 4—5000 Theile kochendes Wasser; bei 17° löst es sich in 43 Theile Weingeist von 0,848 spez. Gewicht, von kochendem Weingeist bedarf es nur 2,7 Theile. Weingeist von 0,928 spez. Gew. löst bei 17° $1/_{280}$tel und beim Siedpunkt $1/_{10}$tel Santonin auf; es ist ferner in 75 Theilen kaltem und in 42 Theilen kochendem Aether löslich; auch löst es sich in fetten und flüchtigen Oelen. Nach *Trommsdorf* röthet die weingeistige Lösung des Santonins das Lakmus; nach *Ettling* findet keine saure Reaction statt. Es verbrennt mit stark russender Flamme.

§. 741. *Zersetzungen.* 1) Wird das Santonin sehr wenig und gleichförmig über den Schmelzpunkt auf einem flachen Gefässe erhitzt, so verflüchtigt es sich ohne Zersetzung in weissen, den Schlund stark reizenden Dämpfen, welche sich zu krystallinischen Nadeln condensiren. In wenig höherer Temperatur aber entwickeln sich, unter Bräunung des Santonins, gelbliche, schwere Dämpfe, die sich an den Seitenwänden des

Gefässes nach dem Erkalten zu einer gelben, festen Masse verdichten, und fliesst dieselbe in die Retorte zurück, so wird sie immer mehr zersetzt. Diese gelbe Substanz ist in Weingeist, Aether und Alkalien leicht löslich; die alkalische Lösung besitzt eine intensiv Carmin-rothe Farbe; in Wasser ist sie unlöslich. Wird ein Gemenge von einem Alkali oder einer alkalischen Erde und Santonin erhitzt, so färbt sich dasselbe roth; diese Färbung ist aber nur vorübergehend, und von dem Grade der Zersetzung des Santonins abhängig.

2) *Rauchende Salpetersäure* von 1,50 spez. Gew. löst schon in der Kälte eine grosse Menge Santonin ohne Zersetzung auf, welches durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sehr verdünnte Säure verhält sich wie Wasser. Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. wirkt in der Kälte nicht merklich ein; beim Kochen aber wird ein grosser Theil aufgelöst, welcher bei fortwährender Einwirkung unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine gelbe, bittere, saure Flüssigkeit verwandelt wird, aus welcher durch Zusatz von Wasser weisse Flocken gefällt werden. *Chlorgas* wirkt im trocknen Zustande und in der Kälte nicht auf das Santonin; wird es aber bis zum Schmelzen erhitzt, so tritt sogleich Zersetzung ein. Das Santonin verwandelt sich in eine braune, durchsichtige, nach dem Erkalten feste, in Wasser fast unlösliche, in Weingeist und Alkalien aber leicht lösliche Substanz. Ob diese Verbindung Chlor enthalte, ist nicht untersucht, aber sehr wahrscheinlich. Wird *Jod* auf schmelzendes Santonin gebracht, so entweicht ein Theil sogleich in violetten Dämpfen, während das Santonin in eine braune, feste, wenig in Wasser und leicht in Weingeist und Alkalien lösliche Substanz verwandelt wird.

3) *Verdünnte Schwefelsäure* verhält sich zum Santonin in der Kälte wie Wasser; in der Wärme wird das Santonin in eine harzige Masse verwandelt. *Schwefelsäurehydrat* löst in der Kälte anfangs das Santonin ohne Zersetzung, und Wasser scheidet es wieder unverändert aus; nach einiger Zeit aber färbt sich die Lösung gelb, dann gelblichroth, und zuletzt scheiden sich Kirsch-rothe und bräunlich-rothe Flocken aus. Diese Zersetzung erfolgt noch schneller, wenn Santonin mit Schwefelsäurehydrat erhitzt wird. Aehnlich der Schwefelsäure wirken auch *Phosphorsäure* unde *Chlorwasserstoffsäure*.

§. 742. *Verbindungen*. Das Santonin vereinigt sich mit den Basen, und bildet nicht sehr beständige Verbindungen, welche sich fast sämmtlich in Wasser lösen. *Santonin-Kali*. Weder *verdünnte* noch *concentrirte Kalilauge* äussert in der Kälte eine

merkliche Einwirkung auf das Santonin. Bei anhaltendem Kochen löst sich das Santonin auf, und scheidet sich nach dem Erkalten nicht wieder aus. Wird die Lösung verdunstet, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration, und auf der Oberfläche scheiden sich gelbe, Oel-artige Tropfen ab, die nach dem Erkalten zu einer weissen, unkrystallinischen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Masse erstarren. Dieselbe ist *Santonin-Kali*, und Säuren scheiden das Santonin unverändert wieder aus. *Kohlensaures Kali* löst ebenfalls beim Kochen eine bedeutende Menge Santonin auf, und wird die Lösung verdunstet, und der trockene Rückstand mit Wasser-freiem Weingeist ausgezogen, so wird nach dem Abdampfen der weingeistigen Lösung das *neutrale Santonin-Kali* erhalten. Dasselbe erscheint als eine weisse oder gelbliche, undeutlich krystallinische Masse, welche leicht in Wasser, Weingeist und verdünnter Kalilauge löslich ist, einen schwach salzigen, etwas alkalischen, bitterlichen Geschmack besitzt, und rothes Lakmuspapier blau färbt. Wird das Santonin-Kali erhitzt, so tritt die schon erwähnte intensiv rothe Färbung ein. Wird die Auflösung der Kaliverbindung einige Minuten gekocht, so zersetzt sich ein Theil derselben, und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Santonin aus, ein Verhalten, welches allen Santonin-Verbindungen eigenthümlich ist. Wird ein Gemenge von Santonin und Kali mit Weingeist-haltigem Wasser übergóssen, so nimmt in dem Verhältniss, als sich das Santonin löst, die Flüssigkeit eine lebhafte, rein Carmin-rothe Farbe an. In dem Augenblicke aber, indem die Verbindung mit dem Kali erfolgt, bildet sich farbloses Santonin-Kali. Diese rothe Färbung wird auch bei andern Basen beobachtet, aber nie ohne Zusatz von Säure. *Santonin-Natron* wird wie die Kaliverbindung erhalten; es bildet stark Seiden-glänzende, strahlig gruppirte Nadeln, welche am Sonnenlichte nicht gelb gefärbt werden. Mit *Ammoniak* scheint das Santonin keine bestimmte Verbindung zu bilden. Während des Abdampfens einer Lösung von Santonin in Ammoniak, scheidet sich reines Santonin aus. *Santonin-Kalk* wird erhalten, wenn Aetzkalk mit Santonin und wässrigem Weingeist bis zum Verschwinden der entstandenen Färbung gekocht, die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und in die filtrirte Lösung so lange ein Strom von Kohlensäure geleitet wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung wird verdunstet; der Santonin-Kalk scheidet sich in Seiden-glänzenden Nadeln aus. *Santonin-Baryt* verhält sich ganz analog dem Santonin-Kalk. *Schwefelsaures*

Zinkoxyd gibt in verdünnter Lösung mit einer ebenfalls verdünnten Santonin-Kalilösung keinen Niederschlag; im concentrirten Zustande aber entsteht ein weisser, flockiger, in Weingeist leicht löslicher Niederschlag. *Santonin-Blei* scheidet sich in Flocken aus, wenn zur Bleizuckerlösung Santonin-Kali gesetzt wird; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt in Seiden-glänzenden Nadeln. *Eisenoxydulsalze* werden durch Santonin-Kali weiss, *Eisenoxydsalze* Isabell-gelb und *Silbersalze* weiss niedergeschlagen. Verdünnte Santonin-Kalilösung gibt mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* und *Quecksilberoxydsalzen* keine Fällung, *Quecksilberoxydulsalze* aber werden weiss präcipitirt.

§. 743. *Santoningelb.* Wie oben bemerkt wurde, besitzt das Santonin die Eigenschaft sich im Sonnenlichte gelb zu färben. Diese Färbung erfolgt sowohl im Luft-leeren als Luft-erfüllten Raume; ebenso unter Wasser, Weingeist, Aether, Oelen u. s. w. Die Farbe erscheint anfangs Schwefel-gelb und steigert sich allmälig bis zum Gold-gelb. Während des Gelbwerdens zerspringen die Krystalle in kleine Stücke, die oft weit umhergeschleudert werden; geschmolzenes Santonin erhält während des Gelbwerdens kleine Risse. Wird das gelbe Santonin mit Weingeist und reinem Alkali erhitzt, so tritt während der Verbindung keine rothe, sondern eine gelbe Färbung ein, die aber nach und nach verschwindet. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung wieder weisses Santonin aus, welches im Sonnenlichte abermals gelb wird. Auch aus der weingeistigen Lösung, welche im Anfang gelb ist, sich aber schnell entfärbt, krystallisirt farbloses Santonin; dasselbe ist aber insofern verschieden von dem nicht verändert gewesenen, als es sich mit Alkalien unter gelber Färbung vereinigt, und mit Alkalien erhitzt eine braune oder rothbraune Farbe annimmt. Wird es aber aus seinen Verbindungen durch eine Säure geschieden, so erscheint es wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften. Diese Verwandlung des Santonins beruht ohne Zweifel auf einer Umsetzung seiner Bestandtheile.

Saponin.

Struthiin.

$C_{13}\ H_{12}\ O_8$ (?).

100 Theile: C 51,0 H 7,4 O 41,6 (gefunden).

Bley: Trommsdorff neues Journal 24; 95.

Bussy: Annal. der Pharmaz. 7; 168.

Fremy: Erdm. Journal 1; 414, und 3; 393.

§. 744. *Vorkommen und Darstellung.* Das Saponin findet sich in der Wurzel von Saponaria officinalis und in der levantischen Seifenwurzel, welche von Gypsophila struthium abstammen soll. Es wurde zuerst von *Blei* in der letztern im

unreinen Zustande, und dann von *Bussy* rein dargestellt und analysirt. Nach *Bussy* wird es auf folgende Weise erhalten: Die gestossene Wurzel wird einigemal mit Weingeist von 85 % mehrere Minuten lang ausgekocht, und die weingeistige Lösung jedesmal kochend heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Saponin aus; dasselbe wird auf Leinwand gesammelt, und stark ausgepresst. Durch Abdampfen der gelbgefärbten weingeistigen Lösung wird ein Extract gewonnen, aus welchem durch Behandlung mit kochendem Weingeist eine neue Quantität Saponin erhalten werden kann. Durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Weingeist wird es ganz weiss erhalten. *Bley* behandelt die Wurzeln zuerst mit Aether, um das Fett auszuziehen.

§. 745. *Eigenschaften.* Das Saponin ist weiss und besitzt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren; es hat einen scharfen, pikanten, lang anhaltenden Geschmack; gepulvert erregt es starkes Niessen. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich; die Auflösung ist trübe, sie wird aber durch Filtriren hell, und schäumt selbst in verdünntem Zustande sehr stark; von dem Saponin rührt auch die Eigenschaft eines Decocts der Wurzel her, wie Seifenwasser zu schäumen, was zur Benennung *Seifenwurzel* die Veranlassung gegeben hat. 500 Theile Wasser-freier Weingeist lösen nur 1 Theil Saponin auf; Wasser-haltiger nimmt um so mehr auf, je mehr Wasser er enthält. In Aether ist es ganz unlöslich.

§. 746. *Zersetzungen.* Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen bläht sich das Saponin auf, wird schwarz und gibt saure brenzliche Produkte; beim Zutritt der Luft brennt es unter Aufblähen mit Flamme und verbreitet einen sehr dicken, schwach aromatisch riechenden Rauch.

Salpetersäure zersetzt das Saponin. Wird 1 Theil mit 4 Theilen Salpetersäure von 1,33 spez. Gewicht vermischt, so coagulirt dasselbe wie Albumin; nach einiger Zeit bildet sich unter starker Gasentwicklung auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelbe, scheinbar harzige Substanz, welche nach beendigter Reaction erhärtet. Der flüssige Theil ist stark sauer und besitzt eine gelbe Farbe. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein schwach gelber Niederschlag, welcher dieselben Eigenschaften, wie das Harz, besitzt; wird die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so soll nach *Bussy* Schleimsäure zurückbleiben.

Die *harzige Substanz* ist gelb, trocken, brüchig, hat einen schwach bittern Geschmack und ist in kaltem und warmen Wasser unlöslich; sie löst sich aber in Weingeist, und die Lösung

reagirt sauer. In Kalilauge ist es mit dunkelrother Farbe löslich, und aus kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus. Bei der trockenen Destillation findet Aufblähung und Gasentwicklung statt unter Verbreitung des Geruchs nach Aceton.

Nach den Untersuchungen von *Fremy* wird das Saponin durch Behandlung mit Säuren und Alkalien in eine schwache Säure, in Saponinsäure, verwandelt. Wird eine schwache Kalilösung vollständig mit Saponin gesättigt, die Auflösung auf dem Wasserbade bis zur Trockniss verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist behandelt, so löst sich saponinsaures Kali auf; ein Theil bleibt jedoch ungelöst, dessen Eigenschaften nicht untersucht wurden.

§. 747. *Saponinsäure* (Aesculinsäure) $C_{26} H_{23} O_{12}$. Das durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhaltene saponinsaure Kali wird in Wasser gelöst, und die Saponinsäure durch eine Säure gefällt. Sie stellt ein weisses, in kaltem Wasser und Aether unlösliches, aber in kochendem Wasser und Weingeist lösliches Pulver dar. Sie schmilzt erst im Momente ihrer Zersetzung, und liefert bei der trockenen Destillation kein krystallisirendes Produkt. Von Salpetersäure wird sie in eine Harz-ähnliche Masse verwandelt.

Die Saponinsäure ist eine sehr schwache Säure und treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen. Die alkalischen Salze reagiren basisch; die sauren Salze hingegen verhalten sich neutral. Sie sind in Wasser schwer löslich; leichter in Weingeist, und lassen sich aus dem letztern krystallinisch darstellen. *Fremy* fand die Saponinsäure zusammengesetzt aus:

C 57,260 H 6,352 O 34,388.

Senegin.

Polygalin. Polygalasäure.

$C_{22} H_{18} O_{11}$.

100 Theile: C 53,93 H 7,47 O 36,60 (gefunden).

Gehlen: Berliner Jahrb. 1804; 112.
Dulong: Journal de pharmac. 13; 572.
Quevenne: ibid. 22; 449.

§. 748. *Vorkommen und Darstellung.* Das Senegin wurde zuerst von *Gehlen* in der Wurzel von Polygala Senega beobachtet, und später von *Dulong* näher untersucht. *Feneulle* und *Quevenne* fanden dasselbe auch in der Polygala virginea. Am gründlichsten wurde es von *Quevenne* untersucht und auch analysirt. Nach demselben wird es auf folgende Weise erhalten. Zu dem wässrigen concentrirten Decoct der Senegawurzeln wird so lange eine Lösung von Bleizucker gesetzt, als ein Niederschlag

erfolgt; aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, und dieselbe zur Extractdicke verdunstet. Das erhaltene Extract wird mit Weingeist behandelt, die weingeistige Lösung verdunstet, und der braune Rückstand mit Aether extrahirt, welcher eine braune bittere Substanz auflöst. Der in Aether nicht lösliche Theil wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig präcipitirt, und der ausgewaschene Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; nach dem Erkalten scheidet sich das Senegin aus der weingeistigen Lösung aus. Dem Schwefelblei kann durch kochenden Weingeist auch noch Senegin entzogen werden.

§. 749. *Eigenschaften.* Das Senegin ist weiss, pulverig, Geruch-los, schmeckt anfangs nur wenig, später aber sehr scharf, und besitzt die Eigenschaft den Schlund stark zusammenzuziehen. Das Pulver erregt starkes Niessen. Von kaltem Wasser wird es langsam, aber schnell und vollständig von kochendem aufgelöst; es löst sich ferner in Weingeist, besonders unter Mitwirkung der Wärme. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es unlöslich. Die Auflösung in Wasser schäumt stark beim Schütteln, wie das Saponin. An der Luft ist es unveränderlich.

§. 750. *Zersetzungen.* Das Senegin erleidet bei 200° noch keine Zersetzung, wird es stärker erhitzt, so wird es braun und liefert saure Produkte. Bei Zutritt der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme ohne Rückstand.

Concentrirte Salpetersäure löst das Senegin mit gelber Farbe auf, und verwandelt es in eine bittere Substanz unter Bildung von Kleesäure. *Schwefelsäure* färbt das Senegin anfangs gelb, und nach und nach wird es mit Rosen-rother Farbe gelöst. Die Lösung wird hierauf violett, dann graublau, und zuletzt entfärbt sie sich unter Bildung eines grauen, leichten Präcipitats. Diese Erscheinungen treten ohne Gasentwicklung, jedoch nur bei Zutritt der Luft ein; ohne diese entsteht nur eine rothbraune Lösung. Wird 1 Theil Senegin mit 30 Theilen *concentrirter Salzsäure* angerührt, und 24 Stunden stehen gelassen, so wird es in eine gelatinöse Masse verwandelt, welche fast ganz unlöslich in Wasser ist, sich aber vollständig in kochendem Wasser-freien Weingeist löst, und durch Wasser wieder gelatinös gefällt wird. Im getrockneten Zustande erscheint das so veränderte Senegin als eine feste Masse von gelber Farbe, welche anfangs Geschmacklos ist, hintennach aber sehr bitter schmeckt. In Wasser wird

es gelatinös. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus und fällt die Salze von *Baryt*, *Kalk*, *Eisen*, *Kupfer*, *Blei* und *Platin*. Die Salzsäure, welche die Veränderung bewirkt hat, enthält nichts aufgelöst.

§. 751. *Verbindungen*. Das Senegin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es bildet aber mit den Salzbasen keine bestimmte Verbindungen, wesshalb auch sein Atomgewicht nicht angegeben werden kann. *Alkalien* färben die Lösung des Senegins schwach grünlich und *Barytwasser* im Ueberschuss weiss. *Schwefelsaures Eisenoxydul* und *Eisenoxyd*, *essigsaures Kupfer-* und *Bleioxyd* und *salpetersaures Silberoxyd* geben mit dem an Kali gebundenen Senegin Niederschläge. *Bleiessig* und *salpetersaures Quecksilberoxydul* erzeugen in der wässrigen Lösung des Senegins weisse Niederschläge; *Chlorgold*, *Chlorplatin* und *Sublimat* werden weder von dem reinen noch an Kali gebundenen Senegin gefällt.

Smilacin.

Pariglin, *Salsaparin*. *Parillinsäure*.

$C_{18}\ H_{15}\ O_6$ *).

Pallota: Journal de pharmac. 10; 543.
Folchi: Journal de chim. med. 1; 216.
Batka: Journal de pharmac. 20; 43.
Poggiale: Journal de chimie med. 10; 577.
Theubeuf: Journal. de pharmac. 20; 679.
Petersen: Annal. der Pharmaz. 15; 74.
Winkler und *Buchner*: Buchners Repertor. 2te Reihe 1; 179.

§. 752. *Vorkommen*. Das Smilacin wurde von verschiedenen Chemikern aus der Wurzel von Smilax Sarsaparilla erhalten, und mit verschiedenen Namen belegt. *Pallota* nannte es *Pariglin*, *Folchi*: *Smilacin*, *Theubeuf*: *Salsaparin*, und *Batka*: *Parillinsäure*. *Poggiale* zeigt aber, dass mit den verschiedenen Namen

*) Das bei 100⁰ getrocknete Smilacin wurde von *Poggiale*, *Theubeuf* und *Petersen* analysirt worden. Ihre Resultate sind:

		Poggiale.	*Thuebeuf.*	*Petersen.*		
18 At. Kohlenstoff	63,607	62,83	62,84	63,432	63,636	
15 „ Wasserstoff	8,654	8,41	9,76	8,955	9,090	C = 6,12.
5 „ Sauerstoff	27,741	28,76	27,40	27,613	27,274	
	100,000	100,00	100,00	100,000	100,000.	

ein und dieselbe Substanz bezeichnet wird. *Winkler* erhielt aus der Rinde von China nova, deren Abstammung nicht bekannt ist, einen krystallisirten Körper, den *Buchner, j.* für Smilacin erkannte.

§. 753. *Darstellung.* Das Smilacin wird nach *Theubeuf* auf folgende Weise erhalten: Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgekocht, und die erhaltene Tinktur bis auf ⅔ abdestillirt. Der Rückstand wird 24 Stunden lang mit Thierkohle digerirt, dann warm filtrirt und krystallisiren gelassen.

§. 754. *Eigenschaften.* Das Smilacin ist weiss, Pulver-förmig, und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen, Farblosen, strahlig gruppirten Nadeln. Im festen Zustande besitzt es keinen Geschmack, in den Lösungen aber schmeckt es bitter, herb und eckelhaft (nach *Petersen* ist es auch in der Lösung Geschmack-los). Die Krystalle verlieren beim Erwärmen 8,56 % Wasser. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und in kochendem, so wie in kaltem Weingeist nur wenig löslich. Am leichtesten löst es sich in Aether und kochendem Weingeist. Die wässrige Lösung schäumt stark beim Schütteln, und zeigt weder saure noch basische Reaction.

§. 755. *Zersetzungen und Verbindungen.* Wird das Smilacin in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt es, färbt sich dann, und liefert die gewöhnlichen Produkte der trockenen Destillation. Als Rückstand bleibt eine leichte, Metall-glänzende Kohle.

Salpetersäure löst das Smilacin ohne Zersetzung auf, und Wasser schlägt es unverändert nieder. Wird *Chlor* über geschmolzenes Smilacin geleitet, so bildet sich eine gelbe, weiche, nach dem Erkalten krystallinisch gestehende Masse. Wirkt Chlor auf eine Lösung von Smilacin ein, so färbt sich dieselbe gelb. *Phosphorsäure*, löst das Smilacin ebenfalls auf. Wird zu demselben Tropfen-weise *Schwefelsäure* gebracht, so färbt es sich dunkelroth, dann violett und zuletzt blassgelb. Aus der Lösung wird es aber durch Wasser unverändert gefällt. Verdünnte Schwefelsäure löst das Smilacin in der Wärme ebenfalls auf, und es krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, prismatischen Krystallen. Aus der *salzsauren Lösung* wird es in Seidenglänzenden Krystallen gewonnen.

Anhang zu den Bitterstoffen.

---

§. 756. ***Angelicin.*** Findet sich in der Wurzel von Angelica Archangelica. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, und die weingeistige Lösung verdunstet; es bilden sich 2 Schichten; die obere, dicke, braune, ist der Angelicabalsam von *Buchholz* und *Brandes;* sie wird mit einer hinreichenden Menge reinem Kali in einer Retorte so lange erwärmt, bis das ätherische Oel verflüchtigt ist; aus der alkalischen Lösung scheidet sich zuerst eine Wachs-artige Substanz, und nach dem Verdunsten kleine Krystalle von Angelicin aus (in der Lösung bleibt angelicasaures Kali). Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Angelicin in Gestalt feiner Prismen und als amorphe Masse aus. Sein Geschmack ist anfangs unbedeutend, aber später Gewürz-haft und brennend (*Buchner*, j., Annal. der Pharmaz. 42; 286).

§. 757. ***Apiin.*** Wurde von *Braconnot* in der Petersilie gefunden (Annal. de chimie et de physiq. 9; 250). Die heiss filtrirte Abkochung der Petersilie erstarrt nach dem Erkalten zu einer Geruch- und Geschmack-losen, durchsichtigen Gelee, welche sich ganz wie Pektin verhält. Nach dem Trocknen besitzt das Apiin eine gelblich-weisse Farbe. In kaltem Wasser und Weingeist ist es fast unlöslich, wird es aber mit denselben gekocht, so löst es sich vollständig auf. *Salpetersäure* zersetzt das Apiin unter Bildung von Kleesäure und Picrinsalpetersäure. *Chlor* verwandelt es in eine Chlor-haltige, gelbliche Masse, welche in siedendem Wasser unlöslich ist, sich aber in Weingeist und verdünnten Alkalien löst. *Verdünnte Säuren* verändern, wenn sie mit dem Apiin gekocht werden, dasselbe. Wird zu einer kochenden Lösung von Apiin wenig *Schwefelsäure* gesetzt, so verwandelt sie sich in einen gelblichen Brei; in der Lösung befindet sich Zucker und der ungelöste Theil ist nach dem Auswaschen und Trocknen gelblich-weiss, neutral, Geschmack- und Geruch-los, unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in kochendem Wasser und kochendem Weingeist. Die Lösung gelatinirt nicht mehr nach dem Erkalten. Wird das Apiin in *concentrirter Schwefel-* oder *Salzsäure* gelöst, so wird es aus den sauren Lösungen durch Wasser in dem veränderten Zustande gefällt. *Braconnot* hält diesen Körper für das reine Apiin. In *reinen* und *kohlensauren Alkalien* löst sich das Apiin mit gelber Farbe auf; wird das Alkali durch eine Säure gesättigt, so fällt es Gallert-artig nieder. Die Lösung in *Ammoniak* verliert während des Abdampfens das Ammoniak und erstarrt nach dem Erkalten. Das Apiin wird durch längeres Kochen mit reinem Kali nicht zersetzt. Wird zu einer heissen Lösung von Apiin *Gerbstoff* gesetzt, so bleibt dieselbe klar, sie erstarrt aber nach dem Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen Masse, die sich in der Wärme wieder löst. Wird zu einer Lösung von Apiin etwas *schwefelsaures Eisenoxydul* gesetzt, so färbt sie sich Blut-roth. Das Apiin kann durch diese Reaction in der verdünntesten Lösung erkannt werden. Wird in eine Lösung von

schwefelsaurem Eisenoxydul eine heisse Lösung von Apiin getröpfelt, so bildet sich ein Blut-rother Niederschlag.

Im *Selleri* und im *Körbel* ist nach *Braconnot* kein Apiin enthalten.

§. 758. *Arbutin.* In den Blättern der Bärentraube (Arbutus Uva ursi) findet sich neben Gerbstoff und Zucker eine rein bitter schmeckende Substanz, welche in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwer löslich ist, und die Fähigkeit besitzt zu krystallisiren. Die Blätter werden mit Wasser ausgekocht, und das Decoct mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade so stark wie möglich eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser-freiem Weingeist behandelt, welcher das Arbutin löst. Sollte die Lösung Blei enthalten, so muss dasselbe durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Die weingeistige Lösung wird bis auf ¼tel abdestillirt, und der Rückstand mit Aether vermischt, wodurch das Arbutin als blendend weisses, wolliges, krystallinisches Pulver abgeschieden wird. Wird die weingeistige Lösung ganz abgedampft, so bleibt ein Syrup-dicker Rückstand, der nach einigen Tagen Wawellitartig krystallirt. Das Arbutin ist ein ganz indifferenter Körper.

§. 759. *Aristolochin.* Ist der wirksame Bestandtheil der Wurzel von Aristolochia Serpentaria. Nach *Chevallier* (Journal de pharmac. 6; 565) wird dasselbe erhalten, wenn das filtrirte Decoct der Wurzeln mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit Weingeist ausgekocht wird. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Aristolochin mit Gold-gelber Farbe auflöst. Die Lösung schmeckt bitter, und bewirkt ein reizendes Gefühl im Schlunde. Die Alkalien färben die Lösung braun; *Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-* und *Silbersalze* bewirken keine Fällung; *Bleiessig* bringt nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor.

§. 760. *Arthanitin* (Cyclamin). Das Arthanitin wurde von *Saladin* (Journal de chimie médical) in der Wurzel von Cyclamen europaeum entdeckt und von *Buckner* und *Herberger* (Repert. 37; 36) genauer untersucht. Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, und der erhaltene Auszug abgedampft. Der Rückstand wird zuerst mit Aether behandelt, welcher eine Wachs-artige Materie auszieht, und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Zurückgebliebene wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat zur Extractdicke abgedampft. Aus dem erhaltenen Extract zieht Wasser-freier Weingeist das Arthanitin aus, welches durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt wird. Das Arthanitin krystallisirt nach dem freiwilligen Verdunsten in zarten, weissen Nadeln; es ist ohne Geruch, schmeckt scharf kratzend und brennend, reagirt weder basisch noch sauer. In Aether und ätherischen Oelen ist es unlöslich, schwer löslich in Wasser und leicht löslich in Weingeist. Wird die Lösung in Wasser und Weingeist sehr lange gekocht, so wird es zersetzt. *Salpetersäure* verwandelt es in Kleesäure.

Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Durch Behandlung mit *Alkalien* wird es schwerer löslich in Weingeist.

§. 761. *Asclepin* ist der Brechen-erregende Stoff von Asclepias Vincetoxicum. Das Decoct der Wurzel wird mit Bleizuckerlösung gefällt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff getrennt; dieselbe wird verdunstet, der Rückstand mit Weingeist extrahirt, sodann die weingeistige Lösung ebenfalls abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, in welchem sich das Asclepin löst. Dasselbe besitzt eine blassgelbe Farbe, löst sich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, reagirt neutral und erregt schon in Dosen von 3 Gran Erbrechen. *Bleiessig*, *Sublimat* und *Gerbstoff* bringen in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor. Das Asclepin soll keinen Stickstoff enthalten (*Feneulle*).

§. 762. *Bryonin* wurde von *Brandes* und *Firnhaber* aus der Wurzel von Bryonia alba erhalten. Das Decoct der Wurzel wird mit Bleizucker gefällt, der ausgewaschene Niederschlag im Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand mit Wasser-freiem Weingeist behandelt, welcher das Bryonin auflöst. *Fremy* neutralisirt den ausgepressten Saft, filtrirt und dampft ihn in gelinder Wärme ab. Gelblich-weisse Masse (nach *Fremy* kleine Krystalle), welche sich in Wasser und Weingeist löst, und einen stechenden, bittern Geschmack besitzt. Von *Chlor* wird es zersetzt, und von *Schwefelsäure* mit blauer Farbe gelöst. Von *Alkalien* wird es nicht verändert. *Salpetersaures Silberoxyd* gibt mit der wässrigen Lösung einen weissen, *Chlorgold* einen gelben, *salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Bleiessig* einen weissen, und *Gallustinctur* einen grauweissen Niederschlag. Das Bryonin soll Stickstoff enthalten, und bei der trockenen Destillation Ammoniak entwickeln.

§. 763. *Caincin* (Caincasäure, *Liebig*) $C_8\ H_7\ O_4$ (?). Das Caincin wurde von *Pelletièr* und *Caventou* in der Wurzel von Chiococcaracemosa entdeckt, und von *Liebig* analysirt (Pogg. Annal. 21; 33). Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit kochendem Wasser behandelt, und die bittere Lösung so lange mit Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kleesäure und Alkohol gekocht, und aus der weingeistigen Lösung das Caincin in Krystallen gewonnen. Es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, ist ohne Geruch und von höchst unangenehmem, bittern, scharfen Geschmack. Es bedarf 600 Theile Weingeist und Aether zur Lösung; im Wasser ist es leichter löslich; die Auflösungen röthen Lakmus. Das Caincin ist theilweise sublimirbar. Durch *Salpetersäure* und *Salzsäure* wird es schon in der Kälte in eine Gallerte verwandelt; beim Verdünnen mit Wasser fallen weisse Flocken zu Boden, welche nach dem Auswaschen Geschmack-los und in Wasser unlöslich sind. Von der *Schwefelsäure* wird es zersetzt. Das Caincin enthält 9 % Wasser,

welches durch Basen vertreten werden kann. Die Verbindungen mit den Alkalien krystallisiren nicht, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und schmecken bitter. Säuren schlagen das Caincin unverändert nieder.

§. 764. *Cassiin* wurde von *Caventou* (Journal. de pharmac. 18; 340) in der Wurzel von Cassia fistula gefunden. Bitter schmeckend, in Wasser und Weingeist löslich, fällbar durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Ein ähnlicher Stoff findet sich in Canella alba (*Petroz* und *Robines*) und in der Rinde von Croton Eulateria (*Brandes*).

§. 765. *Cathartin* (Cytisin). *Lassaigne* und *Feneulle* (Annal. de chimie et de physiq. 16; 18) haben aus Cassia Senna einen Bitterstoff abgeschieden, welchem die purgirenden Eigenschaften der Senna zukommen sollen. Derselbe Stoff soll sich auch in Cytisus alpinus, Anagyris foetida, Coronilla foetida finden. Er ist dunkel-rothgelb, nicht krystallisirbar, leicht in Wasser und Weingeist löslich, gibt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak, wird durch *Chlor* zerstört, von den *Alkalien* dunkler gefärbt, und gibt mit *Bleiessig* und *Gallustinktur* hellgelbe Niederschläge. Nach *Heerlein* (Buchner's Repert. 29; 219) ist das Cathartin nicht purgirend. Die wässrige Lösung reagirt sauer, sie gibt mit Brechweinstein-, Zink- und Kupfersalzen, Chlorplatin und Sublimat keinen Niederschlag. Beim Verbrennen hinterlässt es eine alkalische Asche.

§. 766. *Cnicin*. Findet sich nach *Fr. Scribe* (Compt. rendus 16; 802) in den Blättern von Centaurea benedicta und calcitrapa, so wie in allen bittern Pflanzen der Familie der Cynoracephalen. Es krystallisirt in Seiden-glänzenden, weissen, durchscheinenden Nadeln, ist Geruch-los, schmeckt rein bitter, ist indifferent und an der Luft unveränderlich. In Weingeist und Holzgeist ist es in allen Verhältnissen löslich; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in Aether, ganz unlöslich in fetten Oelen und in Terpentinöl. Es schmilzt beim Erwärmen. *Scribe* fand es zusammengesetzt aus:

			gefunden.				
28 At.	Kohlenstoff	63,165	62,9	62,9	62,16	62,36	
18 „	Wasserstoff	6,757	6,9	7,1	6,98	6,92	C = 6.
10 „	Sauerstoff	30,078	30,2	30,0	30,96	30,72	
		100,000	100,0	100,0	100,00	100,00.	

Wird das Cnicin über den Schmelzpunkt erhitzt, so wird es gelb, bekommt das Ansehen eines Harzes, brennt mit heller Flamme und hinterlässt eine schwammige Kohle. Wird es längere Zeit mit Wasser gekocht, so trübt sich die Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich eine Terpentin-artige Substanz aus. *Concentrirte Salzsäure* färbt sich, mit Cnicin zusammengebracht, sogleich grün; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun, und es bilden sich Oel-artige Tropfen, welche nach dem Erkalten zu einer Harz-ähnlichen Masse erhärten. *Schwefelsäure* löst das Cnicin mit Blut-rother Farbe auf; beim Erhitzen wird

die Lösung schwarz, und wird dieselbe vor dem Erwärmen mit Wasser verdünnt, so färbt sie sich violett, und nach Zusatz von Ammoniak gelb. Das Cnicin hat die Eigenschaft die Strahlen des polarisirten Lichtes nach *Bouchardat* sehr stark nach rechts abzulenken. Durch Zusatz von Säuren wird dieselbe vermehrt, und auch nach der Sättigung mit einer Basis nicht mehr vollständig hergestellt. Wärme wirkt nach *Nativelle* auf ähnliche Weise (Erdm. und March. Journal 32; 93).

§. 767. *Colocynthin* ist nach *Vauquelin* (Magaz. für Pharmaz. 9; 62) und *Herberger* (Buchner's Repert. 19; 260, und 35; 363) das bittere wirksame Prinzip der Coloquinten (Cucumis Colocynthis). Das von den Kernen befreite Mark wird mit kaltem Wasser ausgezogen, und der wässrige Auszug verdunstet; das Colocynthin scheidet sich in Oeltropfen aus, welche nach dem Erkalten erhärten. Röthlich-braune, durchscheinende, spröde, zerreibliche Masse von äusserst bitterm Geschmack und stark drastisch-purgirender Wirkung. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Die Lösung gibt mit Kali-, Baryt- und Kalkwasser keinen Niederschlag, sie fällt aber mehrere schwere Metallsalze.

§. 768. *Corniin* (Corninsäure). Findet sich in der Wurzelrinde von Cornus florida. Das wässrige Extract der Rinde wird mit Aether-haltigem Weingeist erschöpft; die Lösung wird mit etwas Bleioxydhydrat geschüttelt, hierauf filtrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Corniin krystallisirt in Stern-förmig gruppirten, zarten, Atlas-glänzenden Blättchen. Es besitzt einen sehr bittern Geschmack und ist in Wasser und Weingeist löslich. Die Lösung reagirt sauer, und gibt mit Bleiessig und salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag. Das Corniin ist nicht flüchtig (*Geiger*: Annal. der Pharmaz. 14; 206).

§. 769. *Cubebin*. Es wurde von *Souberain* und *Capitain* (Journal de pharmac. 25; 355) aus den Früchten von Piper Cubeba dargestellt. Die Cubeben werden durch Destillation mit Wasser vom flüchtigen Oele befreit, dann stark ausgepresst und mit Weingeist ausgekocht; von der weigeistigen Lösung wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Lösung mit Kalihydrat vermischt. Das Cubebin, welches sich ausscheidet, wird mit Wasser ausgewaschen, und durch Krystallisation aus der weingeistigen Lösung rein erhalten. Es krystallisirt in farblosen, Nadel-förmigen Krystallbüscheln, ist Geruch- und Geschmack-los, und in Wasser und kaltem wässrigem Weingeist unlöslich. 100 Theile Wasser-freier Weingeist lösen bei 12° 1,31 Theile Cubebin auf, und Weingeist von 0,800 spezif. Gewicht nur 0,7 Theile. In kochendem Weingeist ist es leichter löslich, und die heisse Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Bei 12° lösen 100 Theile Aether 3,75 Theile Cubebin auf; kochender Aether löst mehr. Es ist ferner löslich in Essigsäure, in fetten und flüchtigen Oelen, und ist nicht flüchtig. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			gefunden.	
17 At.	Kohlenstoff	67,97	67,90	67,95
9 „	Wasserstoff	5,87	5,64	5,80
5 „	Sauerstoff	26,16	26,46	26,25
		100,00	100,00	100,00.

(Im hiesigen Laboratorium konnte das Cubebin nicht erhalten werden.) *Monheim* nennt Cubebin ein in den Cubeben vorkommendes Harz.

§. 770. *Cusparin.* Es findet sich in der ächten Angusturarinde (Cusparia Febrifuga) und wird nach *Saladin* (Journal de chimie médical. 9; 388) auf folgende Weise erhalten: Die Rinde wird kalt mit Weingeist ausgezogen, der erhaltene Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen, und der Rückstand einer Temperatur unter 0° ausgesetzt. Es bilden sich Warzen-förmige, undeutliche Krystalle, welche in ein Magma von extractiven Materien eingehüllt sind. Durch Abgiessen der Flüssigkeit, Auspressen und Abwaschen mit wenig Wasser, Behandlung mit Aether und frisch gefälltem Bleioxydhydrat, abermaligen Auflösen in Weingeist und Krystallisiren, wird das Cusparin rein erhalten. Krystallisirt das Cusparin bei — 6 bis 8°, so bilden sich Nadel-förmige Krystalle und unregelmässige Tetraëder. Es schmilzt in gelinder Wärme und verliert 23,09 % von seinem Gewichte. Bei 15° lösen 100 Theile Wasser 5,45, bei 60° 7,17 und bei 100° 11,04 Theile Cusparin auf. In 100 Theilen Weingeist von 0,835 spez. Gewicht sind bei 12° 37 Theile löslich; in Aether und ätherischen Oelen ist es unlöslich. Es ist nicht flüchtig, und kann nicht ohne Zersetzung über 133° erhitzt werden. Bei der trockenen Destillation gibt es keine Stickstoff-haltigen Produkte. Von *Salpetersäure*, *Flussspathsäure* und *salpetriger Säure* wird es gelb, von *Chlor* blassgelb und von *Brom* und *Joddampf* braun gefärbt. Durch *Schwefelsäure* wird es rothbraun. *Jodsäure* und *Chlorwasserstoffsäure* zeigen keine bemerkbare Reaction. In *Alkalien* löst es sich ohne Zersetzung auf. Die Auflösungen des Cusparins werden durch *Eisenoxydul-* und *Eisenoxydsalze*, *Bleizucker*, *Bleiessig* und *Zinnsalz* nicht getrübt; *saures salpetersaures Quecksilberoxydul* färbt sie Purpur-roth; durch *Galläpfeltinctur* wird es aus seiner wässrigen und weingeistigen Lösung niedergeschlagen.

§. 771. *Daphnin.* Findet sich in der Rinde aller Daphnearten. Es erscheint in weissen, durchsichtigen, Geruch-losen, Säulen-förmigen Krystallen, von bitterm, etwas herbem Geschmack. Ist in kaltem Wasser wenig, aber leicht in kochendem, so wie in Weingeist und Aether löslich. Die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch. Es schmilzt in gelinder Wärme, und zersetzt sich in hoher Temperatur. Die Alkalien färben das Daphnin gelb, und benehmen ihm die Krystallisationsfähigkeit; Säuren stellen sie wieder her. Die wässrige Lösung des Daphnins gibt mit den Metallsalzen keine Niederschläge (*Chr. Gmelin*).

§. 772. *Datiscin.* Wurde von *Braconnot* aus Datisca cannabina erhalten (*Trommsdorff* Journal 2; 180). Es bildet kleine, weiche, halb-

durchsichtige, dem Traubenzucker ähnliche Krystalle, welche sich in Wasser und wässrigem Weingeist leicht lösen, in höherer Temperatur leicht schmelzen und sich zersetzen. *Jod* gibt mit Datiscin eine in Wasser lösliche Verbindung. In warmer concentrirter *Schwefelsäure* löst es sich auf; Wasser und Ammoniak schlagen es wieder unverändert nieder.

§. 773. *Ergotin.* Ist nach *Wiggers* (Annal. der Pharmaz. 1; 171) wahrscheinlich das wirksame Princip des Mutterkorns (Secale cornutum). Das zerstossene Mutterkorn wird zuerst mit Aether ausgezogen, und dann mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, welches das Ergotin nicht löst. Braunrothes, beim Erwärmen eigenthümlich riechendes, bitterlich schmeckendes, weder sauer noch alkalisch reagirendes, in Wasser und Aether unlösliches Pulver. Es löst sich in Weingeist und in Alkalien, und wird aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure wieder unverändert abgeschieden. In verdünnten Säuren ist es unlöslich, aber löslich in concentrirter Essigsäure. *Salpetersäure* löst das Ergotin unter Zersetzung mit gelber Farbe auf, ohne Bildung von Kleesäure oder Schleimsäure. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst; Wasser bewirkt in der Lösung einen graubraunen Niederschlag. Es soll narkotisch und langsam tödtend wirken.

§. 774. *Elaterin* C_{20} H_{14} O_5. Das Elaterin wurde von *Morries* entdeckt, und von *Zwenger* (Annal. 43; 359) näher untersucht. Es findet sich in dem ausgepressten Safte von Momordica Elaterium. Der Saft wird vollständig abgedampft, und der Rückstand so lange mit Wasserfreiem Weingeist ausgekocht, bis er nicht mehr gefärbt erscheint. Die filtrirte, weingeistige Lösung wird auf die Hälfte verdunstet und dann mit Wasser vermischt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Aether ausgewaschen, und aus dèm Rückstande durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist das reine Elaterin erhalten. Es krystallisirt in Farb-losen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber schon in 5 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Weingeist löslich; die Lösungen reagiren neutral. Das Elaterin schmilzt bei 200°; vor dem Schmelzen wird es gelb; geschmolzen stellt es eine durchsichtige, gelbgefärbte Masse dar, die beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern Risse bekommt; beim Schmelzen erleidet das Elaterin keinen Gewichtsverlust. Es besteht nach *Zwenger* aus:

			gefunden.	
20 At.	Kohlenstoff	69,170	69,485	69,292
14 „	Wasserstoff	7,971	8,225	8,208
5 „	Sauerstoff	22,859	22,290	22,500
		100,000	100,000	100,000.

In hoher Temperatur zersetzt es sich und entwickelt etwas stechend

riechende Dämpfe, welche mit russender Flamme verbrennen. In *rauchender Salpetersäure* löst es sich ohne Zersetzung auf; Wasser schlägt es aus der Lösung unverändert nieder. In *Salzsäure* ist es ganz unlöslich, und ebenso in andern verdünnten Säuren. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst; Wasser fällt aus der Lösung eine dunkelbraune Substanz. In *Alkalien* ist es unlöslich; überhaupt können keine Verbindungen mit den Basen hervorgebracht werden. Schon $\frac{1}{16}$ Gran Elaterin bewirkt Erbrechen und Laxiren.

§. 775. *Fraxinin.* Wurde von *Keller* aus der Rinde von Fraxinus excelsior dargestellt, und für eine organische Basis gehalten. *Buchner* und *Herberger* zeigten aber, dass es keine basischen Eigenschaften besitzt (Buchner's Repert. 44; 438). Die Rinde wird mit Wasser ausgezogen, und der erhaltene Auszug mit Bleiessig gefällt. Hierauf wird filtrirt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung krystallisirt das Fraxinin nach dem Verdunsten in feinen, sechsseitigen, an der Luft unveränderlichen Prismen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, aber schwer in Aether lösen. Die Lösung in Wasser besitzt einen intensiv bittern Geschmack, und schillert wie Aesculin.

§. 776. *Geïn.* Ist der Bitterstoff der Wurzel von Geum urbanum (Radix caryophillatae). Er wird nach *Buchner* (dessen Repert. 35; 169) erhalten, wenn die fein zerschnittenen Wurzeln mit $\frac{1}{3}$tel ihres Gewichts Kalkhydrat gemengt, und dann mit Weingeist von 41 % bei mässiger Wärme ausgezogen werden. Die weingeistige Lösung wird abdestillirt. Das erhaltene Extract wird mit Wasser-freiem Weingeist warm extrahirt, und aus der weingeistigen Lösung der Kalk vorsichtig durch Kleesäure gefällt. Sodann wird filtrirt und das Filtrat verdunstet. Braungelbe, Honig-dicke Masse von bitterem Geschmack, welche sich bei 68° nicht austrocknen lässt, sondern schmierig bleibt. An der Luft zieht sie Wasser an. Die wässrige Lösung reagirt neutral, und wird zu derselben *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* oder *Gerbstoff* gesetzt, so entstehen weisse Niederschläge, welche sich in Weingeist und in Ammoniak vollkommen lösen. Wird der mit Salpetersäure erzeugte Niederschlag mit Salpetersäure gekocht, so löst er sich mit gelber Farbe auf.

§. 777. *Ilicin.* Von *Deleschamps* (Buchner's Repert. 39) wurden aus den Blättern von Ilex aquifolium durch Fällung des wässrigen Decocts mit Bleiessig, Verdunsten des Filtrats, und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Weingeist, braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Krystalle erhalten. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch Metallsalze nicht gefällt.

§. 778. *Imperatorin.* Wurde von *Osann* in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium entdeckt (Buchner's Repertor. 39; 26) und von *Wackenroder* näher untersucht (Brandes Archiv 35; 149). Die getrockneten und gestossenen Wurzeln werden mit Aether ausgezogen, und

von der ätherischen Flüssigkeit der Aether grösstentheils abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt das Imperatorin, und wird durch Pressen zwischen Löschpapier von anhängendem Oele befreit. Die Krystalle werden dann durch Auflösen in kochendem Weingeist und Krystallisation gereinigt. Es krystallisirt in geschobenen, vierseitigen, ungefärbten, durchsichtigen, Glas-glänzenden Krystallprismen, welche einen höchst scharfen, brennenden, Pfeffer-artigen Geschmack, aber keinen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 75° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse von 1,1926 spez. Gewicht. In Wasser ist es unlöslich; 100 Theile Weingeist von 80 % lösen bei 15° 7,11 Theile auf. Die Lösung ist vollkommen neutral, und wird durch Wasser gefällt. In Aether, Baumöl und Terpentinöl ist es leicht löslish. In hoher Temperatur zersetzt sich das Imperatorin; es verbreitet einen scharfen Geruch und verbrennt ohne Rückstand. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, ohne Bildung von Ammoniak. Sehr *concentrirte Salpetersäure* löst das Imperatorin schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt es mit braungelber Farbe zu Boden. *Jod* bildet mit demselben eine bräunlich-rothe Verbindung, aus welcher das Jod in der Wärme fast vollständig ausgeschieden werden kann. *Schwefelsäure* löst es mit bräunlich-rother Farbe auf, und Wasser schlägt es aus der Lösung wieder unverändert nieder. Aus den Auflösungen in *Kali* und *Ammoniak* wird es durch Säuren unverändert gefällt.

§. 779. *Kämpherin* C 65,32 H 4,45 O 30,23. Das Kämpherin (Kämpferid) wurde von *Brandes* (Archiv für Pharmaz. 18; 81) aus der Wurzel von Marantha Galanga erhalten. Die gestossenen und getrockneten Wurzeln werden mit Aether extrahirt, und von der ätherischen Lösung der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird in 65prozentigem warmem Weingeist gelöst, und die Lösung der freiwiligen Verdunstung überlassen, wobei sich ein brennend schmeckender, Balsam-artiger Körper ausscheidet, welcher von der noch vorhandenen Lösung getrennt wird. Bei weiterem Verdunsten der letztern bleibt eine mit Krystallen vermischte, Butter-artige Masse zurück, welche wieder in 60prozentigem Weingeist gelöst wird. Diese Lösung wird abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen, und der Balsam-artige Körper, welcher sich zuerst ausscheidet, abermals getrennt. Diese Operation wird 10—12 Mal wiederholt. Zuletzt werden die erhaltenen Krystalle durch Pressen zwischen Löschpapier von noch anhängendem Balsam befreit und durch mehrmaliges Auflösen in 90prozentigem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt. Aus der heissen ätherischen Lösung krystallisirt das Kämpherin in blättrigen, gelben, Geruch- und Geschmack-losen, in kaltem Wasser unlöslichen Krystallen, welche sich in 1000 Theilen kochendem Wasser, und nur schwierig in Weingeist und Aether lösen. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich in hoher Temperatur. *Verdünnte Säuren* wirken nicht auf dasselbe. In *concentrirter Schwefelsäure* ist es mit gelblicher Farbe löslich, welche bald in tief Blaugrün übergeht. Wasser

fällt aus der Lösung ein braunes Harz. *Kaustische Alkalien* lösen es auf, wahrscheinlich in dem sie es in eine Säure verwandeln; auch von *kohlensauren Alkalien* wird es beim Kochen gelöst; die Lösung erstarrt nach dem Erkalten.

§. 780. *Lactucin* *). Nach *Walz* (Annal. der Pharmaz. 32; 85) wird das Lactucin auf folgende Weise erhalten: Das fein zerriebene Lactucarium wird mit 19 Theilen starkem Weingeist und 1 Theil Essigsäure so lange extrahirt, als dasselbe noch einen bittern Geschmack annimmt. Die weingeistige Flüssigkeit wird dann mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt und mit Bleiessig ausgefällt. Aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei getrennte Lösung so schnell wie möglich bei 50—60° zur Extractdicke verdunstet. Das Extract wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgezogen, und von der weingeistigen Lösung der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird so lange mit Aether extrahirt, als er noch einen bittern Geschmack annimmt. Aus der ätherischen Lösung bleibt das Lactucin nach deren Verdunstung zurück. Es ist krystallisirbar, Geruch-los, etwas gelb gefärbt, schmeckt anhaltend bitter, löst sich in 60—80 Theilen kaltem und in weniger warmem Wasser auf. In Weingeist ist es leichter und in Aether schwerer löslich; es krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung in feinen, gelblichen Krystallnadeln. Wird die ätherische Lösung in der Wärme verdunstet, so bleiben gelbe, klebrige Körner zurück. In Essigsäure ist es leichter löslich, als in Wasser. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. Wird die wässrige Lösung von nicht völlig reinem Lactucin auf 60° erhitzt, so wird es zersetzt; es wird braun und verliert seinen bittern Geschmack. Das Lactucin schmilzt leicht, es zersetzt sich aber dabei, wird braun, und entwickelt stark riechende Dämpfe. Mit Kalihydrat trocken destillirt entweicht kein

---

*) Unter Lactucarium wird der eingetrocknete Saft von Lactuca virosa und sativa verstanden; er wird erhalten, wenn mit einem Messer Einschnitte in die Pflanze gemacht werden. *Walz* untersuchte Lactucarium von Lactuca virosa und fand dasselbe zusammengesetzt aus:

1) Lactucin; 2) einem Geschmack-losen, pulverigen, bei 125° schmelzbaren, in Weingeist schwer und in Aether leicht löslichen Fett; 3) einem bei 75° schmelzbaren, pulverisirbaren, in Aether schwer löslichen Fett; 4) einem Geschmack-losen, rothgelben Harze; 5) einem scharfen, grüngelben, leicht schmelzbaren, in Weingeist, Aether und Essigsäure leicht löslichen Harze, welches aus seinen Auflösungen durch Ammoniak Pfirsichblüthen-farbig gefällt wird; 6) einem sauren, braunen, in Wasser schwer löslichen, Humus-ähnlichen Körper; 7) einem in Säure löslichen und durch Basen fällbaren Stoff, und 8) aus Kleesäure, welche von *Pfaff* für eine eigenthümliche Säure gehalten und *Lactucasäure* genannt wurde. Nach *Könicke* enthält das Lactucarium keine Kleesäure, dagegen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure.

Ammoniak. *Salpetersäure* von 1,20 spez. Gewicht zersetzt das Lactucin nicht; von concentrirter Säure wird es zersetzt. *Schwefelsäure* und *Salzsäure* zersetzen es nur im concentrirten Zustande, und färben es braun. *Kaustisches Ammoniak* löst ein wenig Lactucin auf; ist dasselbe nicht ganz rein, so wird es in ein braunes, Geschmack-loses Pulver verwandelt.

Pagenstecher hat aus Lactuca sativa durch Behandlung mit Weingeist einen Stoff in weissen Krystallen erhalten, welcher in den meisten Eigenschaften mit dem Lactucin übereinkommt, sich aber von demselben durch die Farbe und seine Unlöslichkeit in Aether unterscheidet (*Buchners* Repert. 33; 17). Man vergleiche auch *Schlessinger* (ibid. 17; 170).

§. 781. *Laurin.* Es wurde von *Bonastre* (Journal de pharm. 10; 32) aus den Beeren von Laurus nobilis erhalten. Die Lorbeeren werden kochend heiss mit Weingeist ausgezogen, und die weingeistige Lösung abdestillirt. Aus dem Rückstande scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von Laurin aus. Es krystallisirt in länglichen Oktaëdern, schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser unlöslich und in kaltem Weingeist nur schwierig löslich; es löst sich aber leicht in kochendem Weingeist und in Aether. Die Lösung reagirt weder basisch noch sauer. Es schmilzt in höherer Temperatur, und verflüchtigt sich ohne Rückstand; ob es sublimirbar ist, ist nicht bekannt. In *kalter Salpetersäure* wird es flüssig, und schwimmt auf derselben wie Oel. *Schwefelsäure* färbt es gelb und später rothgelb.

§. 782. *Lilacin* (Syringin). Findet sich in den Blättern und grünen Samenkapseln von Syringa vulgaris. Die gestossenen Blätter oder grünen Kapseln werden mit Wasser ausgekocht, das Decoct wird bis zur *Hälfte* abgedampft, mit Bleiessig vermischt und dann bis zur Syrupsdicke verdunstet. Hierauf wird die Masse mit überschüssiger reiner Bittererde vermischt, ausgetrocknet, der gepulverte Rückstand einigemal mit Wasser von 30—40° ausgezogen, und hierauf mit kochendem, Wasserfreiem Weingeist behandelt. Aus der weingeistigen, durch Thierkohle entfärbten Lösung wird das Lilacin nach dem Verdunsten erhalten. Es krystallisirt in kleinen, leichten Nadelbüschelchen, oder nach freiwilliger Verdunstung einer kalt bereiteten Lösung in langen, vierseitigen, zweifach zugespitzten Prismen. Es schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser und den meisten Säuren. Aus der essigsauren Lösung scheidet es sich wieder unverändert aus (*Meillet* Journal de pharmac. 2; 25).

Nach *Bernays* (Buchner's Repertor. 24; 348) stellt das Lilacin ein Gewebe von feinen, glänzenden Prismen dar. Es besitzt einen ekelhaften, mehr süsslich und kratzenden, als bittern Geschmack, unlöslich in Aether, aber löslich in 8 bis 10 Theilen Wasser und Weingeist. Von der *Schwefelsäure* wird es mit schöner, violettblauer Farbe gelöst; und wird die Lösung mit Wasser vermischt, so wird sie hellroth, Amethyst-farbig. Wird die Säure mit einer Basis gesättigt, so verschwindet die Farbe, ohne dass eine Trübung erfolgt.

§. 783. *Linin.* Es findet sich in dem Kraut von Linum catharticum. Es wurde von *Pagenstecher* (Buchner's Repertor. 26; 313) rein dargestellt. Das getrocknete Kraut wird mit Wasser-freiem Weingeist ausgezogen, und die weingeistige Lösung verdunstet. Der mit Wasser ausgewaschene und wieder getrocknete Rückstand wird mit concentrirter Essigsäure übergossen, in welcher sich das Linin löst, unter Rücklassung von Harz etc. Aus der essigsauren Lösung wird das Linin durch Wasser gefällt, und durch mehrmaliges Auflösen in warmem Weingeist von 25—30 % und Abkühlung der warmen Lösung gereinigt. Es wird unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein leichtes, voluminöses, vollkommen weisses, Geruch-loses Pulver, welches einen schwach bittern, aber lang anhaltenden Geschmack besitzt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, und auch nur wenig löslich in kochendem. Dagegen wird es von Wasser-freiem Weingeist in fast allen Verhältnissen und von concentrirter Essigsäure in grosser Menge gelöst; die essigsaure Lösung hat eine hellbraune Farbe und schmeckt wie die weingeistige sehr penetrant. Durch Vermischen dieser Lösungen mit Wasser wird es grösstentheils ausgeschieden, und nach der freiwilligen Verdunstung bleibt es als durchsichtige, Harz-ähnliche Masse zurück, welche an der feuchten Luft undurchsichtig und weiss wird. Bisweilen scheidet es sich aus der essigsauren Lösung in Krystallen aus. In Aether und ätherischen Oelen ist es fast unlöslich.

Salpetersäure löst das Linin unter schwacher Gasentwicklung auf. Nach dem freiwilligen Verdunsten bleibt eine gefärbte, saure, krystallinische Masse zurück, welche mit Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringt.

Concentrirte Schwefelsäure, *Phosphorsäure* und *Arseniksäure* lösen das Linin mit schöner, dunkelviolettrother Farbe auf. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich ein rothbrauner Körper ab, der sich im Weingeist mit Kirsch-rother Farbe löst. Wird es mit *concentrirter Salzsäure* gekocht, so nimmt es eine rothbraune Farbe an. Wird ein trockenes Gemenge von 1 Theil Linin und 4 Theilen *Chlorzink* in einem verschlossenen Gefässe 12 Stunden lang der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, so entsteht eine röthliche Masse, welche sich in Berührung mit Wasser stark Kirsch-roth färbt. Im *Ammoniakgas* nimmt das Linin eine schöne gelbe Farbe an. Wässriges Ammoniak löst es nach und nach mit dunkelgelber Farbe auf; nach dem Verdunsten der Lösung bleibt eine braune, pulverige Substanz zurück, welche kein Ammoniak enthält. *Kaustisches Kali* und *Natron* färben das Linin sogleich gelb, und bilden dunkelgelbe Lösungen.

§. 784. *Liriodendrin.* Wurde von *Emmet* (Journal de pharmac. 17; 400) in der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera entdeckt. Die Rinde wird mit Weingeist ausgezogen, und dann der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird bis zur Honigsdicke abgedampft, die Oeltropfen, welche sich ausscheiden und Liriodendrin enthalten, werden entfernt, und die eingedampfte Masse mit Ammoniak vermischt, wodurch

das Liriodendrin vollständig gefällt wird. Es wird nun so lange mit einer verdünnten Kalilösung behandelt, als diese noch gefärbt erscheint, dann in warmem Weingeist von 30° gelöst, und die Lösung mit so viel Wasser vermischt, dass das Ganze eine Milch darstellt. In der Kälte scheidet sich das Liriodendrin in Krystallen aus (war nicht genug Wasser zur weingeistigen Flüssigkeit gesetzt worden, so wird es als bräunliches, harziges Magma erhalten). Es krystallisirt in Schuppen, Nadeln und Prismen, schmeckt balsamisch bitter, ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem, und leicht in Weingeist und Aether löslich. Die Lösungen reagiren neutral und schmecken bitter und scharf. Es schmilzt bei 88°; die Krystalle sollen Wasser enthalten. Es sublimirt zum Theil unverändert; ein Theil wird jedoch zersetzt, ohne Bildung von Ammoniak. In *Salpetersäure* ist es ohne Zersetzung löslich, und nach dem Verdunsten der Lösung bleibt es unverändert zurück. *Chlor* verwandelt es in ein Harz. *Jod* färbt die Lösung gelb. *Schwefelsäure* verwandelt es in ein braunes Harz, und *Salzsäure* in eine grüne Materie. *Alkalien* lösen das Liriodendrin in geringer Menge; nach einiger Zeit wirken sie zersetzend auf dasselbe ein.

§. 785. *Lupulin. Payen* und *Chevallier* (Journal de chim. médic. 10) nennen Lupulin den bittern Stoff der Hopfen (Humulus Lupulus). Der gelbe Staub der weiblichen Hopfenblüthen wird mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die wässrige Lösung wird mit Kalk versetzt, dann filtrirt, das Filtrat verdunstet, und der Rückstand durch Auflösen in Weingeist und Ausziehen mit Aether gereinigt. Schwach gelblich gefärbte, undurchsichtige, Geruch-lose, stark bitter schmeckende, neutral reagirende Masse, welche sich in Wasser schwer, in Weingeist leicht löst, und in Aether unlöslich ist. Es wird durch Säuren und Salzbasen nicht verändert, und gibt bei der trockenen Destillation Stickstoff-freie Verbindungen.

§. 786. *Melampyrin.* Findet sich im getrockneten Kraute von Melampyrum nemorosum und wurde von *Hünefeld* entdeckt (Erdm. Journal 7; 233). Die Pflanze wird mit Wasser ausgekocht, und das erhaltene Decoct zur Honigdicke abgedampft. Nach einiger Zeit bilden sich Krystalle von Melampyrin. Die Masse wird mit ein wenig kaltem Wasser angerührt, und der flüssige Theil von den Krystallen getrennt (in der Lösung findet sich noch Melampyrin; es kann durch Bleiessig ausgefällt, und durch Zersetzung des erhaltenen Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen werden). Die unreinen Krystalle werden durch Kochen mit Kohle und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen Krystallen, ist Geruch- und beinahe Geschmack-los, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Wasserhaltigem Weingeist, und gar nicht in absolutem Weingeist und in Aether. Die Lösung fällt kein Metallsalz. Gibt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak.

§. 787. *Menyanthin.* Von *Brandes* (Archiv für Pharmaz. 30; 153)

im Bitterklee Menyanthes trifoliata aufgefunden. Das gröblich gestossene Kraut wird mit Weingeist bei 60—70° extrahirt, und dann von dem Auszug der Weingeist abdestillirt. Der wässrige Rückstand wird mit etwas Hefe vermischt, und der vorhandene Zucker durch Gährung zerstört. Nach der Gährung wird die Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat (auf 1 ℔ Kraut 2 Unzen Oxyd) stark geschüttelt, aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und dieselbe auf dem Wasserbade bis zur Extractdicke verdunstet. Das Extract wird mit Weingeist von 95 % übergossen, und einige Tage in der Kälte damit stehen gelassen. Die weingeistige, blassgelbe Lösung wird mit gereinigter Thierkohle geschüttelt, und dann unter der Glocke neben Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, wodurch eine harzige Substanz abgeschieden wird, und die klare wässrige Lösung unter der Luftpumpe der Verdunstung überlassen. Es hat eine gelblich-weisse Farbe, ist durchsichtig und besitzt einen höchst starken und rein bittern Geschmack. In Wasser und Weingeist von 94 % ist es leicht löslich, aber unlöslich in reinem Aether. Wird es an der Luft auf 40—50° erhitzt, so wird es unter Absorption von Sauerstoff braun. Es schmilzt leicht, bläht sich auf, und hinterlässt nach dem vollständigen Verbrennen einen höchst unbedeutenden Rückstand. Die wässrige Lösung gibt mit reinen *Alkalien*, *Chlorbaryum*, *essigsaurem Bleioxyd*, *Zinnchlorür* keinen Niederschlag. *Sublimat* und *salpetersaures Quecksilberoxyd* werden weiss gefällt; der Niederschlag wird bald schwarz. *Schwefelsaures Kupferoxyd* gibt einen weissen, *schwefelsaures Eisenoxydul* einen gelbweissen, und *Gallustinctur* einen sehr unbedeutenden Niederschlag.

§. 788. *Monesin.* In der Monesiarinde, deren Abstammung unbekannt ist, fanden *Derosne*, *Henry* und *Payen* (Annal. der Pharmaz. 37; 352) einen nicht krystallisirbaren Stoff. Die Rinde wird mit warmem Weingeist extrahirt, und die weingeistige Lösung mit Kalkhydrat im Ueberschuss versetzt. Die vom Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockniss verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gereinigt, und abermals auf dem Wasserbade abgedampft. Durchsichtige, braungelbliche, nicht krystallisirbare Masse, welche sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, in Wasser und Weingeist leicht, und in Aether nicht löslich ist. Die Lösung schäumt stark, ist Geruch-los, schmeckt etwas bitter, und hintennach sehr scharf. Mit *Salpetersäure* bildet das Monesin eine gelbe, brüchige, in kaltem Wasser unlösliche und in Weingeist lösliche Masse.

§. 789. *Myrrhoïdin.* Im Myrrhoïd, einer eigenthümlichen Substanz, welche in einer Sammlung eines Pariser Droguisten sich befindet, und von demselben in der Myrrhe gefunden wurde, wurde von *Planche* (Annal. der Pharmaz. 37; 124) ein neuer Stoff entdeckt, den er Myrrhoïdin genannt hat. Das Myrrhoïd enthält ungefähr 10 Theile Myrrhoïdin und 88 Theile Gummi, und es kann das erstere durch kochenden Weingeist entzogen werden. Es hat das Ansehen vom arabischen

Gummi, schmeckt bitter und scharf, und ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich; es löst sich ferner in Terpentinöl, aber nicht im Baumöl. Es schmilzt leicht und bildet auf geleimtem Papier einen glänzenden Firniss. *Metallsalze* fällen die Lösung nicht. *Gerbstoff* gibt einen in Weingeist löslichen Niederschlag. In *Kali* und *Ammoniak* ist das Myrrhoïdin vollkommen löslich, und wird die alkalische Lösung mit Salpetersäure gesättigt, so wird sie grün, bleibt aber durchsichtig. *Salpetersäure* löst in der Kälte das Myrrhoïdin ohne Entwicklung von Stickoxydgas auf. Die schwach gelb gefärbte Lösung trübt sich bei Zusatz von wenig Wasser und wird beim stärkern Verdünnen wieder klar. In *concentrirter Schwefelsäure* ist das Myrrhoïdin mit dunkler Farbe löslich. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so scheiden sich helle, schmutzig-weisse Flocken ab. *Salzsäure* färbt sich mit Myrrhoïdin zusammengebracht, nach und nach braun unter Entwicklung eines eigenthümlichen aromatischen Geruchs. Wasser schlägt aus der salzsauren Lösung dasselbe in Gestalt klebriger Faden nieder. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag schmeckt noch bitter und scharf, er ist aber in Wasser schwerer löslich, als das reine Myrrhoïdin. Eine Lösung in Wasser-freiem Weingeist wird durch Wasser getrübt.

§. 790. *Narcitin.* In allen Theilen von Narcissus Pseudo-Narcissus, Narcissus poeticus und Tacetta findet sich ein weisser, durchscheinender Stoff, welcher einen schwachen Geruch und Geschmack besitzt, sich in Wasser, Weingeist und Säuren löst, und Brechen-erregend wirkt (*Jourdain:* Archiv für Pharmaz. 26; 303). In der getrockneten Zwiebel sollen 35 % dieser Substanz enthalten sein. Die Blumen enthalten weniger, der Schaft hingegen enthält es reichlich vor der Entwicklung der Blume.

§. 791. *Ononin.* Wurde von *Reinsch* in der Wurzel von Ononis spinosa gefunden (*Buchner:* Repert. 28; 18). Die gestossenen Wurzeln werden mit heissem Weingeist extrahirt, und von der weingeistigen Tinctur der Weingeist abdestillirt. Der Syrup-artige Rückstand wird zuerst mit Wasser, dann einigemal mit Aether ausgewaschen, und zuletzt mehrmalen mit kaltem Weingeist von 60—70 % längere Zeit digerirt. Hierauf wird das zurückgebliebene Ononin in kochendem Weingeist gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, und dann der Weingeist zum Theil abdestillirt. Nach dem Erkalten gesteht der Rückstand zu einem Brei von farblosen Nadeln. Das Ononin krystallisirt in microscopischen, vierseitigen, Wasser-klaren Prismen, welche im Anfang Geschmack-los sind, später aber schwach süsslich schmecken. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Weingeist, und schmilzt leicht zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Wird es schnell in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt ein Theil unzersetzt, und legt sich im kalten Theil der Röhre als feines Pulver oder in feinen Nadeln an; zugleich bildet sich ein brauner, nicht flüchtiger Körper, welcher bei weiterer Zersetzung eine glänzende Kohle hinterlässt. In *kalter Salpetersäure* ist es ohne Zersetzung löslich; beim Erhitzen wird es unter Bildung von

Kleesäure, einer bittern Substanz und einer eigenthümlichen Säure zersetzt. *Rauchende Schwefelsäure* löst das Ononin mit gelblicher Farbe auf; nach einigen Stunden färbt sich die Lösung in verschlossenen Gefässen schön hellroth. Die Farbe wird zuletzt dunkel Kirsch-roth und dann schlägt Wasser ein braunes Pulver nieder, welches einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzt. Nach langem Kochen mit *concentrirter Salzsäure* wird das Ononin in ein krystallinisches, violettes Pulver verwandelt. *Concentrirte Kalilauge* wirkt in der Kälte nicht auf das Ononin; in der Hitze wird eine geringe Menge gelöst, welche sich aber nach dem Erkalten wieder in Krystallen ausscheidet. Die weingeistige Lösung des Ononins gibt mit einer weingeistigen Lösung von *essigsaurem Bleioxyd* einen weissen, pulverigen Niederschlag. *Jodtinctur* erzeugt innerhalb 24 Stunden einen weissen Niederschlag, und *Gallustinctur* nach einigen Stunden eine schwache Trübung.

§. 792. *Parin* (Paridin) $C_{12} H_{10} O_6$. Es findet sich nach *Walz* (Jahrb. für prakt. Pharmaz. 4; 1, und 6; 10) in Paris quadrifolia. Die getrocknete Pflanze wird zuerst mit Essigsäure-haltigem Wasser ausgezogen, dann der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, und von der weingeistigen Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt. Dem erhaltenen Extract wird durch Aether das Fett und Blattgrün entzogen, dasselbe dann in Weingeist von 0,920 spez. Gewicht gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und warm filtrirt. Nach dem Erkalten gelatinirt die Masse; der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet und dann in 16 bis 20 Theilen kochendem Wasser gelöst. Nach einigen Stunden scheidet sich das Parin in kleinen, glänzenden Krystallen ab. Das Parin stellt eine blendend weisse, krystallinische Masse dar, oder erscheint in breiten, Atlas-glänzenden Nadeln. Im getrockneten Zustande ist es anfangs Geschmack-los, später aber verursacht es ein langes anhaltendes Kratzen, ist aber nicht bitter. 100 Theile Wasser lösen 1½ Theile und 100 Theile Weingeist von 95 % 2 Theile Parin auf. Von gewöhnlichem Weingeist (?) werden 6 % gelöst. In kochendem Wasser ist es löslicher als in kaltem, und es scheiden sich aus der heissen Lösung Atlas-glänzende Krystalle aus. In Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind neutral und schäumen stark beim Schütteln. Die Krystalle enthalten 6,8 % Wasser = 1 At., welches bei 100° entweicht. Das Wasser-freie Parin besteht nach *L. Gmelin* aus:

			gefunden.	
12 At.	Kohlenstoff	55,431	55,51	$C_{12} H_{10} O_6$ und krystallisirt:
10 „	Wasserstoff	7,675	7,76	= $C_{12} H_{10} O_6 + HO$.
6 „	Sauerstoff	36,894	36,73	
		100,000	100,00.	

Schwefelsäure und starke *Phosphorsäure* färben es roth. *Gewöhnliche Salpetersäure* wirkt in der Kälte nicht auf das Parin. Concentrirte Säure löst es unter Zersetzung auf. Von *Salzsäure* wird es farblos aufgenommen, ebenso von *Essigsäure* in kleiner Menge. *Reine Alkalien* zerstören es beim Erwärmen.

In Convallaria Polygonetum hat *Walz* einen Körper gefunden, welcher dem Parin sehr ähnlich und vielleicht mit demselben identisch ist. Die trockene Pflanze wird mit Weingeist ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällt, das überschüssige Blei der Lösung durch Schwefelwasserstoff entzogen, dann der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand eingetrocknet. Derselbe wird dann in Weingeist von 0,86 spez. Gewicht gelöst, die Lösung mit 5 bis 6 Theilen Wasser vermischt, und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Erkalten wird filtrirt. Mit der Kohle bleibt der Stoff zurück, und wird durch warmen Weingeist aufgelöst. Die warme weingeistige Lösung wird mit 4 bis 6 Theilen warmem Wasser verdünnt, und das Gemisch langsam erkalten gelassen; es scheiden sich dann Atlas-glänzende Schuppen aus.

§. 793. *Phillyrin.* Das Phillyrin wurde von *Carboncini* (Centralblatt 1837, 291) in der Rinde von Phillyrea media und latifolia gefunden. 20 ℔ gröblich gestossene Rinde werden 2 Stunden lang mit 120 ℔ Wasser ausgekocht. Hierauf wird colirt und der Rückstand abermals $\frac{1}{2}$ Stunde mit 60 ℔ Wasser gekocht. Die erhaltene colirte Flüssigkeit wird mit Weingeist geklärt, dann nach dem Erkalten mit Kalkmilch übersättigt und 20 Tage lang in einem mit Leinwand bedeckten Topfe stehen gelassen. Hierauf wird decantirt, durch Baumwolle filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Der ausgepresste Rückstand wird getrocknet, gepulvert, durch ein Haarsieb geschlagen, mit 3 ℔ Weingeist bei 50° digerirt, darauf 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit abgegossen, und der Rückstand abermals $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Weingeist ausgekocht. Die erhaltenen weingeistigen Tincturen werden mit Thierkohle 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, mit Wasser vermischt, und der Weingeist vollständig abdestillirt. Beim langsamen Erkalten der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich das Phillyrin in Krystallen aus, welche durch mehrmaliges Auflösen in heissem Wasser gereinigt werden. Es krystallisirt in Silber-glänzenden Schuppen. 100 Theile kochendes Wasser lösen 2,3 Theile auf, welches sich aber beim Erkalten wieder grösstentheils ausscheidet. Es löst sich in kaltem und heissem Weingeist, und scheidet sich aus der heissen Lösung zum Theil wieder aus. In Aether ist es wenig, und in fetten und ätherischen Oelen nicht löslich. Für sich zeigt das Phillyrin erst nach längerm Verweilen im Munde einen bittern Geschmack; die Lösungen schmecken aber sogleich bitter. In Wasser, welches mit *Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *Salzsäure*, *Essigsäure*, *Citronen-* oder *Weinsäure* angesauert ist, löst sich das Phillyrin nur in der Wärme, und krystallisirt nach dem Erkalten unverändert heraus. Ebenso verhält es sich zu *alkalischem* Wasser. *Concentrirte Schwefelsäure* löst es unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe auf. *Salpetersäure* zersetzt es gleichfalls unter Bildung von Kleesäure und einer gelben Flüssigkeit.

Ausser Phillyrin enthalten Rinde und Blätter der Phillyreen noch einen *sauren Stoff*. Derselbe ist harzig, dunkel gefärbt, reagirt sauer, ist im trockenen Zustande zerreiblich, in Wasser schwer, und in

Weingeist leicht löslich. Dieser Körper schmeckt herbe, fällt die Leimlösung nicht, bildet aber mit Kalk und Bittererde gefärbte, in Wasser wenig und in Weingeist nicht lösliche Verbindungen.

§. 794. *Picrolichenin.* Wurde von *Alms* in der Variolaria amara, einer durch bittern Geschmack ausgezeichneten Flechte, entdeckt (Annal. der Pharmaz. 1; 61). Die Flechte wird mit Weingeist ausgekocht, vom erhaltenen Decoct der Weingeist zu $^3/_4$ abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehreren Wochen ist das Picrolichenin herauskrystallisirt; die Krystalle werden von der dicken, aus Harz etc. bestehenden Masse durch verdünnte Potaschenlösung befreit. Das Picrolichenin, welches zurückbleibt, wird durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt. Es stellt im reinen Zustande ungefärbte, durchsichtige, an der Luft beständige, sehr flache, vierseitige Doppel-Pyramiden dar, ist Geruch-los und besitzt einen intensiv bittern Geschmack; sein spez. Gewicht ist 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, durch längeres Kochen wird jedoch ein wenig gelöst, und nach dem Erkalten findet keine Trübung statt. Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen es leicht zu sehr bittern, auf Lakmus sauer reagirenden Flüssigkeiten auf, aus welchen durch Wasser das Picrolichenin in voluminösen Flocken gefällt wird. Es schmilzt und zersetzt sich in hoher Temperatur ohne Bildung Stickstoff-haltiger Produkte. *Salpetersäure* äussert selbst beim Kochen keine zersetzende Wirkung, sie löst nur wenig auf. Wässriges *Chlor* färbt das Picrolichenin gelb ohne es zu lösen. *Concentrirte Schwefelsäure* bildet mit demselben ein farbloses Fluidum, welches durch Wasser getrübt wird. Diese Trübung erfolgt schon durch Wasseranziehung an der Luft. Concentrirte *Salz-* und *Phosphorsäure* zeigen keine zersetzende Wirkung. *Kohlensaure Kalilösung* löst ein wenig Picrolichenin auf; durch Zusatz von Säure wird es wahrscheinlich unverändert wieder abgeschieden. *Kalilauge* löst es schnell zu einer anfangs rein rothen, nach und nach ins Braunrothe gehenden Flüssigkeit auf. Aus der alkalischen Lösung wird das Picrolichenin nicht mehr im reinen Zustande abgeschieden. Der Körper, welcher zu Boden fällt, besitzt einen schwächern bittern Geschmack und eine rothbraune Farbe. Wird das Picrolichenin in einem verschlossenen Gefässe mit *Ammoniakflüssigkeit* übergossen, so wird es weich, wie ein erwärmtes Harz, löst sich hierauf zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit auf, welche nach einigen Minuten eine Safran-gelbe Farbe annimmt. Gleich darauf trübt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit bilden sich gelbe, im feuchten Zustande stark glänzende, glatte, beim Trocknen verwitternde Krystalle, worauf sich die Flüssigkeit wieder klärt, ohne jedoch die Farbe verloren zu haben. Die Krystalle, welche sich abscheiden, sind leicht in Weingeist, Ammoniak und Aetzlauge löslich, entwickeln beim Erwärmen Ammoniak, besitzen keinen bittern Geschmack, zerfliessen bei einer Temperatur von 40° zu einer Harz-ähnlichen, intensiv Kirsch-rothen, stark anklebenden Masse, welche sich ebenfalls in den genannten Flüssigkeiten mit rother Farbe

löst und beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. Die ammoniakalische Lösung sowohl der Krystalle als der harzigen Masse lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen. Wird die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt, so bildet sich ebenfalls das rothe Pigment, aber keine Krystalle. Beim Erythrin und Orcin treten ähnliche Erscheinungen ein. Da es an Elementaranalysen des Picrolichenins und der Produkte, welche durch Einwirkung von Ammoniak gebildet werden, fehlt, so lassen sich auch die Beziehungen dieser Stoffe zu einander nicht feststellen.

§. 795. *Populin* Es findet sich nach *Braconnot* (Magazin für Pharmac. 33; 74) in der Rinde von Populus tremula, alba und graeca neben Salicin. Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit Bleiessig, und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von den Niederschlägen getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, zuletzt mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. An einem kühlen Ort krystallisirt nach und nach das Salicin heraus. Scheidet sich kein Salicin mehr aus, so wird eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, wodurch das Populin gefällt wird. Es wird zwischen Löschpapier ausgepresst, und in kochendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten scheidet sich das Populin aus. Es kann auch aus den Blättern von Populus tremula gewonnen werden. Das Populin besitzt einen bitter-süsslichen Geschmack, ähnlich dem Süssholz, und bedarf 1000 Theile kaltes und 70 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Auch in kochendem Weingeist ist es ziemlich leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Beim Erwärmen schmilzt es zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit; in höherer Temperatur bläht es sich auf und bildet, neben andern Zersetzungsprodukten, Benzoesäure (?). An der Luft brennt es mit hellleuchtender Flamme. *Concentrirte Salpetersäure* zersetzt das Populin unter Bildung von Nitrospirolsäure (?). *Verdünnte starke Mineralsäuren* und *Essigsäure* lösen das Populin in der Kälte auf, Wasser schlägt es wieder unverändert nieder. *Concentrirte Schwefelsäure* und *Phosphorsäure* zersetzen das Populin nach längerer Einwirkung, und es scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser ein rothgefärbtes Harz aus (s. Rutilin). Die Krystalle enthalten nach *Köninck* 5,43 % Wasser.

§. 796. *Primulin.* Wurde von *Hünefeld* (Erdm. Journal 7; 58) in der Wurzel der Primula veris entdeckt. Der wässrige Auszug derselben wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 90prozentigem Weingeist mehrmalen extrahirt, und die weingeistige Lösung langsam verdunstet. Es scheidet sich ein schmutzig weisser, körnig krystallinischer Körper ab, dessen Quantität durch Zusatz von etwas Aether vermehrt wird. Das Ausgeschiedene wird zwischen Filtrirpapier ausgepresst, dann in Weingeist gelöst, und mit ein wenig Bleiessig heiss behandelt. Hierauf wird filtrirt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und durch Abdampfen das Primulin in Krystallen gewonnen. Es krystallisirt aus wässrigem Weingeist in kaum durch-

sichtigen Nadeln; es ist Geruch-, Geschmack- und Farb-los. In Wasser ist es leicht, und in Wasser-haltigem Weingeist ziemlich leicht löslich; aber unlöslich in Wasser-freiem Weingeist und in Aether. Die wässrige Lösung reagirt nicht sauer und gibt mit Metallsalzen keinen Niederschlag. Es schmilzt und zersetzt sich in hoher Temperatur vollständig, ohne Bildung Stickstoff-haltiger Produkte.

§. 797. *Porphyroxin*. Wurde von *Merck* im bengalischen Opium, so wie in dem von Smyrna gefunden (Annal. der Pharmaz. 21; 201). Das Opium wird zuerst mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali warm digerirt und dann mit Aether ausgekocht. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein Gemenge von Thebaïn, Codeïn und Porphyroxin. Der getrocknete Rückstand wird mit Aether ausgekocht, und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; das Thebaïn scheidet sich in Krystallen, und das Porphyroxin als harzige Masse aus, welche durch Abspühlen mit Weingeist leicht von den Krystallen getrennt werden kann. Es krystallisirt aus der weingeistigen (?) Lösung in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, und löst sich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren ohne Farbenveränderung auf. Aus der sauren Lösung wird es durch Alkalien als eine lockere, voluminöse Masse gefällt, welche beim Erwärmen Harz-artig zusammenbackt, und dann leicht zerreiblich ist. *Concentrirte Schwefelsäure* und *Salpeter-Schwefelsäure* färben das Porphyroxin Oliven-grün. Wird die Lösung desselben in *verdünnter Schwefelsäure*, *Salzsäure* oder *Salpetersäure* bis zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich, je nach der Concentration, schön Purpurroth oder Rosen-roth; Alkalien schlagen aus der gefärbten Lösung einen weissen Körper nieder, der sogleich durch jede Säure, selbst Essigsäure, ohne Erwärmung die rothe Farbe wieder annimmt. Die *rothe salzsaure Lösung* gibt mit *Gerbstoff* und *Zinnsalz* Lack-artige Niederschläge. *Goldlösung* bewirkt einen schmutzig-rothen, *essigsaures Bleioxyd* einen Rosen-rothen Niederschlag. *Salzsaures Eisenoxydul* färbt die Lösung braun, *schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt keine Veränderung.

§. 798. *Quercin*. Findet sich nach *Gerber* (Archiv für Pharmaz. 34; 167) in der Rinde von Quercus Robur, jedoch nur in geringer Menge und nicht in der Rinde von jungen Zweigen. Die Rinde wird mit Wasser, welches $^1/_{100}$ Schwefelsäure enthält, ausgekocht, das Decoct mit Kalkmilch versetzt, und der aufgelöste Kalk durch kohlensaures Kali präcipitirt. Die klar filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet, dann mit 80prozentigem Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung abdestillirt und der Rückstand nach dem Abdampfen einige Tage an einem kalten Orte stehen gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Quercin bildet kleine, weisse Krystalle, ist Geruch-los und von stark bitterm Geschmack. Bei 19° lösen 100 Theile Wasser 7,8 Theile auf, in kochendem Wasser ist es in viel grösserer Menge löslich. In

Wasser-freiem Weingeist, in Aether und Terpentinöl ist es unlöslich. *Concentrirte Salpetersäure* löst es ohne Farbe auf; aber beim Erwärmen wird es zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb und zuletzt scheiden sich rothe Flocken aus. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt das Quercin Orange-gelb und in der Wärme braun. Durch Verdünnen mit Wasser wird wieder ein Theil Quercin, aber mit etwas veränderten Eigenschaften, abgeschieden; es ist in Wasser schwerer, aber in Wasserhaltigem Weingeist leichter löslich. Aus der *salzsauren* und *essigsauren* Lösung krystallisirt es nach dem Verdunsten unverändert heraus. In *verdünnter Kalilösung* und in *Kalkwasser* löst sich das Quercin auf; wird aber die Lösung mit concentrirter Lauge vermischt, so wird wieder ein Theil davon gefällt. Die wässrige Lösung wird durch *kohlensaures Kali, Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat, Gerbstoff* und *Leimlösung* nicht verändert.

§. 799. *Scillitin.* Es wurde von *Vogel* (Schweigger's Journal 6; 101) aus den frischen Meerzwiebeln (Scilla maritima) dargestellt. Der ausgepresste Saft wird verdunstet, und das Extract mit Weingeist behandelt. Der weingeistige Auszug wird abgedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Bleizuckerlösung präcipitirt, filtrirt, und aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen das Scillitin, welches aber nach *Tilloy* (Journal de pharmac. 12; 631) noch Zucker enthält. Um denselben zu entfernen, wird die weingeistige Lösung mit Aether vermischt, wodurch der Zucker nebst etwas Scillitin gefällt wird. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt das reine Scillitin zurück. Es ist eine Farb-lose, spröde Masse, von Harz-ähnlichem Geruch und höchst bitterm Geschmack. Beim Erhitzen bläht es sich auf, und wird unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker zerstört. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, und unter Anwendung von Wärme auch in absoluten Weingeist; in Aether ist es unlöslich. *Verdünnte Säuren* wirken nicht auf dasselbe. *Ein Gran* soll hinreichen, einen Hund zu tödten. Enthält das Scillitin noch Zucker, und wird seine wässrige Lösung noch mit Thierkohle behandelt, so wird derselben das Scillitin vollständig entzogen, während der Zucker gelöst bleibt.

§. 800. *Tanghinin.* Es wurde von *Henry* j. und *Olivier* (Journal de pharmac. 10; 52) in den Mandeln von Tanghinia madagascariensis gefunden. Die Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oele befreit, und der Rückstand mit Aether erschöpft. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wird das Tanghinin gewonnen. Krystallisirt dasselbe aus der weingeistigen Lösung durch freiwillige Verdunstung, so bildet es durchsichtige, glänzende Schuppen, welche an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Das Tanghinin besitzt einen äusserst brennenden Geschmack, der zuerst bitter ist, aber später ein Gefühl von Zusammenschnürung des Schlundes bewirkt. In

Wasser ist es unlöslich. Von *Säuren* wird es gelb gefärbt; Essigsäure löst es auf, gibt aber mit demselben keine Verbindung. Es schmilzt bei gelindem Erwärmen, und gleicht dann einem gelben Harze. Die weingeistige Lösung gibt mit Wasser und den Salzen des *Blei-*, *Quecksilber-* und *Silberoxyds* weisse Niederschläge.

§. 801. *Zanthopikrin.* Wurde von *Chevallier* und *Pelletièr* (Buchner's Repert. 27; 99) in der Rinde von Zanthoxylum caribaeum entdeckt. Die Rinde wird mit Weingeist ausgezogen, und von dem Auszug der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird zuerst mit Wasser, dann mit Aether erschöpft, und das Ungelöste in Weingeist gelöst. Aus der weingeistigen Lösung wird das Zanthopikrin in Krystallen gewonnen. Dieselben sind weiss, Seiden-glänzend, Geruch-los und Luft-beständig. Es besitzt einen zusammenziehenden, äusserst bittern Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, löst sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist und gar nicht in Aether. Aus der wässrigen Lösung kann das Zanthopikrin durch Thierkohle ganz entzogen, und aus der Kohle durch Weingeist wieder gelöst werden. Es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unzersetzt. *Salpetersäure* ertheilt ihm eine röthliche Farbe. *Chlor* wirkt auf die Lösung nur langsam zersetzend ein, erst nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag. *Unterchlorigsaures Natron* zerstört es gänzlich. Langes Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* verändert seine Zusammensetzung, ein Theil verliert das Vermögen zu krystallisiren, und wird in ein gelbbraunes, sehr bitteres Extract verwandelt. *Concentrirte Säuren* färben es braun. *Erd-* und *Metallsalze* bewirken in verdünnter Lösung keine Fällung in der Lösung des Zanthopikrins; werden sie aber concentrirt angewandt, so wird es unverändert niedergeschlagen. *Chlorgold* gibt mit denselben eine unlösliche Verbindung, welche mit Zinnlösung Goldpurpur und mit Silberlösung Chlorsilber liefert.

§. 802. Einer Erwähnung verdienen noch folgende Stoffe:

Amanthin ist ein giftiger Stoff in Agaricus muscarius, muscosus und einiger anderer giftiger Schwämme. Braune, unkrystallisirbare, Geschmack- und Geruch-lose, in Wasser unlösliche, und in Weingeist und Aether lösliche Masse (*Letelier*). *Alchornin* wird aus der Wurzel von Hedwigia virgilioides gewonnen. *Arnicin* ist der Bitterstoff von Arnica montana. Bräunlichgelb, schmeckt sehr bitter und ekelhaft, löst sich in Wasser und Weingeist, gibt mit Bleiessig und Galläpfeltinctur einen Niederschlag (*Chevallier* und *Lassaigne*). *Asarin* der Bitterstoff von Asarum europaeum. Gelbbraun, ekelhaft, bitter schmeckend, Brechenerregend, in Wasser und Weingeist löslich, gibt mit Bleiessig und Galläpfeltinctur Niederschläge (*Lassaigne* und *Feneulle*). *Colletiin* findet sich nach *Reus* in Colletia spinosa. *Diosmin*, der Bitterstoff von Diosma crenata. Gelblichbraun, zähe, stark bitter, in Wasser löslich (*Brandes*). Nach *Landerer* scheiden sich aus der weingeistigen Tinctur der Buccoblätter kleine, in Wasser unlösliche Krystalle ab, welche sich in Weingeist und Aether lösen, bitter schmecken, und wahr-

scheinlich reines Diosmin sind. *Fagin* findet sich nach *Buchner* und *Herberger* in den Bucheln von Fagus sylvatica. *Juglandin* findet sich in den grünen Schalen der Wallnüsse (Juglans regia). Der ausgepresste Saft schmeckt frisch scharf und bitter, an der Luft wird er schnell braun und verliert seinen Geschmack (*Buchner*). *Lapathin* ist der Bitterstoff der Wurzel von Rumex obtusifolius. Firniss-artig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, löst sich in Wasser und Weingeist, und ist unlöslich in Aether. Alkalien färben die Lösung braun (*Herberger*) (s. Rumicin). *Mudarin*, der Bitterstoff der Wurzel von Calotropis Mudarii. Braun, sehr bitter, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung gelatinirt bei 29° und wird beim Erkalten wieder hell (*Duncan*). *Franculin*, der Bitterstoff der Rinde von *Rhamnus frangula*. Rothgelb, leicht in Wasser, Weingeist und Essigsäure löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer (*Gerber*). *Scordiin* kommt in Teucrium Scordium vor. Honiggelb, aromatisch, wenig in Wasser löslich, löst sich leicht in Weingeist und Alkalien (*Winckler*). *Scutellarin* wurde von *Cadet de Gassicourt* in *Scutellaria lateriflora* gefunden. Braun, in Wasser löslich, bitter schmeckend. *Serpentarin* ist der Bitterstoff von Aristolochia Serpentaria. Bitter, in Wasser und Weingeist löslich (*Chevallier* und *Lassaigne*). *Smilachin* nennt *Reinsch* einen krystallisirbaren Stoff der Chinawurzel. *Tanacetin* ist der Bitterstoff von Tanacetum vulgare. Feste, gelbe, Geruch-lose, sehr bittere, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Die Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen einen braunen, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, und mit Quecksilberoxydulsalzen einen weisslichen Niederschlag (*Frommherz*).

Amygdalin.

Wasserfrei: $N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{22}$.

Atomgewicht: H = 1 . 463. O = 100 . 5712,5.

100 Theile: N 3,02 C 53,13 H 5,78 O 38,07.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt: $N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{22} + 6$ aq.

Ueber Schwefelsäure getrocknet oder aus Weingeist krystallisirt: $N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{22} + 4$ aq. *)

Robiquet und *Boutron-Charlard*: Annal. de chimie et de phys. 64; 352.
Liebig und *Wöhler*: Annal. der Pharmaz. 22; 1.

§. 803. *Vorkommen.* Das Amygdalin wurde von *Robiquet* und *Boutron-Charlard* in den bittern Mandeln entdeckt, deren bitterer Geschmack und giftige Wirkungen von diesem Stoffe

---

*) *Liebig* und *Wöhler* fanden das Wasser-freie Amygdalin zusammengesetzt aus:

herrühren. Dasselbe findet sich auch in den Aprikosen-, Pfirsich- und Kirschkernen gemeinschaftlich mit Emulsin (§. 441). Aus ihren Untersuchungen ergab sich, dass, wenn den bittern Mandeln das Amygdalin entzogen ist, sie bei der Destillation mit Wasser keine Spur von Blausäure und Bittermandelöl mehr geben. Die eigentlichen chemischen Verhältnisse des Amygdalins wurden jedoch von *Liebig* und *Wöhler* erforscht, und sie zeigten zuerst, dass dasselbe unter Mitwirkung von Emulsin in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt.

§. 804. *Darstellung.* Nach *Liebig* und *Wöhler* wird das Amygdalin am besten auf folgende Weise erhalten: Die bittern Mandeln werden durch Auspressen vom Oel so vollständig wie möglich befreit. Die zurückgebliebene Kleie wird zweimal mit Weingeist von 94—95 % ausgekocht, und die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Nach einigen Tagen scheidet sich das aufgelöst gewesene Oel grösstentheils aus, und wird weggenommen. Die weingeistige Lösung wird dann erhitzt und heiss filtrirt; vom Filtrat wird der Weingeist bis auf $^5/_6$ abdestillirt, und der Rückstand mit einem halben Volumen Aether vermischt, wodurch das Amygdalin, welches in Aether unlöslich ist, in Gestalt von kleinen Krystallen abgeschieden wird, welche die Masse zum Gestehen bringen. Diese wird ausgepresst, und der Rückstand so lang mit Aether ausgewaschen, bis alles Oel aufgelöst ist. Das so erhaltene Amygdalin scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung in weissen, glänzenden Schuppen fast vollständig aus. Die Ausbeute von Amygdalin soll grösser sein, wenn der in den Mandeln vorkommende Zucker durch Gährung erst zerstört wird. Statt bittern Mandeln können auch Pfirsich-

---

				Gefunden.				
40	At.	Kohlenstoff	52,976	51,874	52,760	52,770	52,827	52,810
27	„	Wasserstoff	5,835	6,166	5,980	6,036	5,900	5,942
22	„	Sauerstoff	38,135	38,891	38,201	37,125	38,204	38,179
1	„	Stickstoff	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069
			100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Das aus der wässrigen Lösung krystallisirte Amygdalin verliert bei 120° 10,50 % oder 6 Atome. Werden die Krystalle über Schwefelsäure 18 Stunden stehen gelassen, so erleiden sie einen Gewichtsverlust von 3,521 % = 2 At. Wasser. Das aus Weingeist von 80 % krystallisirte Amygdalin hat dieselbe Zusammensetzung. Krystallisirt es aus absolutem Weingeist, so scheint es Weingeist in chemischer Verbindung zu enthalten.

und Aprikosenkerne angewandt werden. Auch kann der Aether durch absoluten Weingeist ersetzt werden.

§. 805. *Eigenschaften.* Das reine Wasser-freie Amygdalin erscheint in glänzend weissen, Perlmutter-glänzenden Schüppchen; es ist Geruch-los und besitzt einen angenehm bittern Geschmack. Die wässrige Lösung ist, wenn das Amygdalin vollständig von Oel befreit, klar und durchsichtig, sonst opalisirend. Im Wasser und kochenden Weingeist ist das Amygdalin leicht löslich; kalter Weingeist von 95 % löst nur $\frac{1}{240}$ auf; in Aether ist es unlöslich. Eine bei 40° gesättigte wässrige Lösung gibt beim Erkalten eine Menge durchsichtiger, prismatischer Krystalle, welche, von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehend, ziemlich voluminöse Gruppen bilden. Die Krystalle sind weniger hart als Zucker. (Ueber den Schmelzpunkt des krystallisirten und geschmolzenen Amygdalins s. §. 86.) Das Amygdalin zeigt beim innern Gebrauch keine giftigen Wirkungen, woraus hervorzugehen scheint, dass dasselbe während der Verdauung nicht in Blausäure und Bittermandelöl zersetzt wird.

§. 806. *Zersetzungen.* 1) Wird Amygdalin mit *Salpetersäure* einer Destillation unterworfen, so wird es zersetzt unter Bildung von Bittermandelöl, Ameisensäure, Benzoesäure und Ammoniak. Eine wässrige Lösung von Amygdalin erleidet beim Erwärmen mit *Quecksilberoxyd* oder *Braunstein* keine Veränderung; wird aber dem Gemenge etwas Schwefelsäure hinzugefügt, so geht bei gelinder Erwärmung eine heftige Zersetzung von statten; es entweicht Kohlensäure und das Destillat enthält Ameisensäure und Bittermandelöl, deren Quantität ¾ vom Gewichte des Amygdalins beträgt; zuletzt sublimirt Benzoesäure, welche durch Oxydation des Bittermandelöls gebildet wird, und im Rückstand bleibt, schwefelsaures Ammoniak *(Liebig und Wöhler)*.

	1 At. Amygdalin	$N\,C_{40}\,H_{27}\,O_{22}$
+	6 ,, Sauerstoff	O_6
		$N\,C_{40}\,H_{27}\,O_{28}$.
geben:		
	2 At. Bittermandelöl	$C_{28}\,H_{12}\,O_4$
	6 ,, Ameisensäure	$C_{12}\,H_6\,O_{18}$
	1 ,, Ammoniak	$N\,H_3$
	6 ,, Wasser	$H_6\,O_6$
		$N\,C_{40}\,H_{27}\,O_{28}$.

2) Wird eine Auflösung von Amygdalin mit etwas *übermangansaurem Kali* erwärmt, so fällt Mangansuperoxyd zu Boden, und

die darüber stehende Flüssigkeit ist vollkommen neutral; Gasentwicklung wird nicht beobachtet. Beim Erhitzen der Lösung entweicht Ammoniak; der Rückstand ist nun alkalisch und enthält eine grose Menge benzoesaures Kali. Es scheint demnach zuerst cyansaures Kali gebildet zu werden, welches beim Kochen in kohlensaures Kali und in Ammoniak zerfällt. Ausserdem wird Bittermandelöl gebildet, welches durch Sauerstoffaufnahme in Benzoesäure übergeht. *Schwefelsäure* löst das Amygdalin auf, und die Lösung schwärzt sich beim Erwärmen.

3) Wird Amygdalin mit *Wasser-freiem Baryt* zusammengerieben, und das Gemenge einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine heftige Zersetzung, die sich auch nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker, weisser Dampf, der sich zu einem farblosen Oele verdichtet, welches aber einen vom Bittermandelöl verschiedenen Geruch besitzt. Zugleich entweicht Ammoniak; der Rückstand ist braun und enthält kohlensauren Baryt.

4) Beim Kochen des Amygdalins mit einer wässrigen, kaustischen Kalilösung zerfällt dasselbe in Ammoniak und Amygdalinsäure, welche mit dem Kali verbunden bleibt.

	1 At. Amygdalin	$N\ C_{40}\ H_{27}\ O_{22}$
+	2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
		$N\ C_{40}\ H_{29}\ O_{24}$.
geben:		
	1 At. Ammoniak	$N\ H_3$
	1 „ Amygdalinsäure	$C_{40}\ H_{26}\ O_{24}$
		$N\ C_{40}\ H_{29}\ O_{24}$.

5) Wird das Amygdalin mit einer *Emulsion von süssen Mandeln* oder mit einer Auflösung von *Emulsin* zusammengebracht, so tritt die in §. 186 angeführte *Bittermandelölgährung* ein. Bei der Gährung der Oelkuchen, welche bei der Darstellung des Mandel- und andern Oels erhalten werden, bildet sich nach *Rossignon* (Erdm. und March. Journal 26; 61) ein flüchtiges Oel, welches viele Aehnlichkeit mit dem Bittermandelöl hat, und wahrscheinlich auch ein Zersetzungsprodukt des Amygdalins ist, und *Cyanoïl* genannt wurde.

§. 807. *Amygdalinsäure* $C_{40}\ H_{26}\ O_{24}$. *Darstellung und Eigenschaften.* Amygdalinsaurer Baryt (dessen Darstellung s. unten) wird in Wasser gelöst, aus der Lösung vorsichtig der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen, und die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, welche nach dem Erkalten zu einer weichen, undeut-

lich krystallinischen Masse erstarrt. In gelinder Wärme getrocknet, erscheint die Amygdalinsäure Gummi-artig, ist in Wasser leicht, in kaltem und kochendem absolutem Weingeist nicht löslich. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach sauren Geschmack. Wird die Amygdalinsäure oder ein amygdalinsaures Salz mit fein geriebenem *Braunstein* und etwas *Schwefelsäure* erwärmt, so zerfällt sie in Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Wasser.

§. 808. *Verbindungen.* Die amygdalinsauren Salze sind, so viel bis jetzt bekannt ist, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, in Wasser löslich. Sie sind nicht krystallisirbar. Sie werden erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit löslichen schwefelsauren Salzen.

Amygdalinsaurer Baryt. Amygdalin wird so lange mit Barytwasser gekocht, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr beobachtet wird, und durch die noch heisse Lösung zur Fällung des überschüssigen Baryt ein Strom von Kohlensäure geleitet. Hierauf wird filtrirt, und das Filtrat verdunstet. Es bleibt eine Gummi-artige Masse zurück, welche bei 140° Wasser verliert und bis auf 190° erhitzt werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden; sie ist dann weiss und Porcellan-artig, und lässt sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, welches begierig 4 bis 7 Prozent Wasser aus der Luft anzieht. *Liebig* und *Wöhler* fand das bei 190° getrocknete Salz zusammengesetzt aus:

					gefunden.
40	At.	Kohlenstoff	240	45,519	45,335
26	,,	Wasserstoff	26	4,814	5,029
24	,,	Sauerstoff	192	35,468	36,458
1	,,	Baryt	76,4	14,199	13,178
			534,4	100,000	100,000.

$BaO, C_4 H_{26} O_{24}$.

Wird eine Lösung von amygdalinsaurem Baryt mit einer mit Ammoniak versetzten *Bleizuckerlösung* vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich aber beim Auswaschen nach und nach auflöst.

§. 809. *Zusammensetzung der Amygdalinsäure und des Amygdalins.* Betrachtet man die Amygdalinsäure als eine gepaarte Ameisensäure, deren Paarling ebenfalls eine Verbindung höherer Ordnung ist, und leicht in Bittermandelöl und Zucker zerfallen kann, und das Amygdalin als eine Imid-Verbindung derselben, so erklären sich die Zersetzungen dieser Stoffe auf eine genügende Weise. Unter Wasserzersetzung geht das Amydalin in amyg-

dalinsaures Ammoniak über, und bei der weitern Zersetzung zerfällt der Paarling in Bittermandelöl und Zucker, während sich Ameisensäure und Ammoniak zu Blausäure und Wasser (§. 130) umsetzen. Oxydirende Körper verwandeln den Zucker in Ameisensäure etc.

§. 810. *Amorphes Amygdalin.* Die Blätter des Kirschlorbeers (Prunus Lauro Cerasus), die Rinde von Prunus Padus geben bei der Destillation mit Wasser ebenfalls Bittermandelöl und Blausäure. *Wöhler* und *Liebig* haben mit den Blättern des Kirschlorbeers einige Untersuchungen gemacht, aus welchen hervorzugehen scheint, dass sie ebenfalls Amygdalin oder einen ähnlichen Körper enthalten. *Winkler* (Buchner's Repertor. 25; 1) und *Simon* (Annal. der Pharmaz. 31; 263) haben aus den Kirschlorbeerblättern und aus der Rinde von Prunus Padus eine Substanz erhalten, welche sie *amorphes Amygdalin* nennen, und unter Mitwirkung von Emulsin, wie das Amygdalin, in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt. Um es zu erhalten, werden die getrockneten Kirschlorbeerblätter so lange mit Weingeist von 0,825 spez. Gewicht ausgezogen, als derselbe noch gefärbt erscheint. Von dem erhaltenen Auszug wird der Weingeist durch Destillation entfernt, und der Extractartige Rückstand in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird längere Zeit mit Bleiglätte zur Entfernung des Gerbstoffs und der gefärbten Substanzen geschüttelt, und die helle, weingelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Extractdicke abgedampft (*Winkler*). Dieselbe Substanz wird auf gleiche Weise auch aus der Rinde von Prunus Padus gewonnen (*Simon*). Wird dieselbe mit Emulsin digerirt, so zerfällt sie in Blausäure und Bittermandelöl, und durch Kochen mit Barytwasser bildet sich, unter Entwicklung von Ammoniak, ein dem amygdalinsauren Baryt ganz ähnliches Salz. Die gleichen Resultate erhielt auch *Neumann* (Buchner's Repert. 25; 360). Man vergleiche auch *Riegel:* Jahrbücher für prakt. Pharmaz. 4; 1.

§. 811. Da das destillirte Wasser der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter in der Heilkunde angewandt wird, und die Wirksamkeit dieses Arzneimittels allein nur von dem Gehalte an Blausäure und Bittermandelöl abhängig ist, so ergibt sich aus dem bei der Bittermandelölgährung (§. 186) angeführten, dass die genannten Substanzen mit dem Wasser, welches zur Destillation dient, erst längere Zeit digerirt werden müssen, damit die Zersetzung des Amygdalins vollständig erfolgt. *Liebig* und *Wöhler* haben vorgeschlagen, das Bittermandelwasser ganz aus dem Arzneischatz zu entfernen, und statt desselben eine Auflösung von Emulsin, zu der eine bestimmte Menge Amygdalin gesetzt wurde, anzuwenden.

Asparagin.

Althein.

Wasserfrei: N_2 C_8 H_8 O_6.
Atomgewicht: H = 1 . 132. O = 100 . 1650.
100 Theile: N 21,36 C 36,36 H 6,06 O 36,22.
Krystallisirt: N_2 C_8 H_8 O_6 + 2 aq.
100 Theile: N 18,66 C 32,00 H 6,00 O 42,34 *).

Robiquet: Annal. de chimie et de physiq. 72; 143.
Bacon: Magaz. für Pharmaz. 16; 140.
Wittstock: Pogg. Annal. 20; 346.
Plisson und *Henry:* Journal de de pharmac. 16; 713, und Annal. de chimie et de physiq. 25; 175.
Pelouze und *Boutron-Charlard:* ibid. 28; 188.
Liebig: ibid. 31; 222.
Marchand: Erdm. und March. Journal 20; 264.
Erdmann: ibid. 20; 70.

§. 812. *Vorkommen.* Das Asparagin wurde von *Vauquelin* und *Robiquet* in den jungen Spargeltrieben entdeckt. Es findet sich aber nach den Untersuchungen von *Plisson* und *Henry*, *Bacon*, *Wittstock* in allen Kartoffelarten, in den Süssholz-, Beinwell- und Eibischwurzeln, und *Biltz* fand dasselbe auch in dem Extracte der Belladonna. Nach *Wittstock* soll das Asparagin

---

*) Das Asparagin wurde von *Liebig*, *Pelouze* und *Boutron-Charlard* und *Marchand* analysirt. *Liebig* erhielt für das bei 120° getrocknete Wasser-freie Asparagin folgendes Resultat:

			Gefunden.	
8 At.	Kohlenstoff	36,74	36,55	36,867
8 ,,	Wasserstoff	5,94	6,21	6,129
6 ,,	Sauerstoff	36,05	36,07	35,804
2 ,,	Stickstoff	21,27	21,17	21,200
		100,00	100,00	100,000.

Das krystallisirte Wasser-haltige Asparagin fanden *Liebig* und *Marchand* zusammengesetzt aus:

			Liebig.	*Marchand.*	
8 At.	Kohlenstoff	32,35	32,351	32,33	32,17
10 ,,	Wasserstoff	6,60	6,844	6,55	6,66
8 ,,	Sauerstoff	42,32	42,071	42,07	42,06
2 ,,	Stickstoff	18,73	18,734	19,05	19,11
		100,00	100,000	100,00	100,00.

= N_2 C_8 H_8 O_6 + 2 aq.

nicht schon gebildet in der Eibischwurzel enthalten sein, sondern erst durch Einwirkung von Wasser entstehen. Er fand, dass wenn die Wurzeln zuerst mit Weingeist extrahirt werden, welcher Rohrzucker auflöst, keine Spur von Asparagin erhalten werden könne. Nach *Pelouze* und *Boutron* geben jedoch auch die mit Weingeist behandelten Wurzeln Asparagin.

§. 813. *Darstellung.* 1) *Aus den Spargeln.* Der ausgepresste und filtrirte Spargelsaft wird verdunstet, und der Syrup-dicke Rückstand längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die Asparagin-Krystalle werden mechanisch von der anhängenden Zucker-haltigen Masse getrennt, und durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt *(Robiquet).*

2) *Aus den Eibischwurzeln* wird dasselbe nach *Pelouze* und *Boutron-Charlard* auf folgende Weise gewonnen: Die geschälten und in kleine Stücke zerschnittenen Wurzeln werden mit kaltem Wasser übergossen, nach 48 Stunden wird die Lösung abgeseiht und zur Syrupsconsistenz abgedampft. An einem kühlen Orte scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle von Asparagin aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. *Wittstock* lässt das eingedampfte Eibisch-Infusum erst in saure Gährung übergehen, und behandelt das sauer gewordene Extract mit kochendem Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung soll an einem kühlen Orte das Asparagin herauskrystallisiren.

§. 814. *Eigenschaften.* Das Asparagin krystallisirt in rectangulären Oktaëdern und sechsseitigen Prismen; es ist Farb- und Geruch-los. Der Geschmack ist fade, schwach Eckel-erregend, es knirscht zwischen den Zähnen, ist nicht sehr hart, und lässt sich leicht zerreiben. Sein spez. Gewicht ist bei 14° = 1,519. Bei 13° bedarf es 58 Theile Wasser zur Lösung; in heissem Wasser ist es in viel grösserer Menge löslich. Im Waserhaltigen Weingeist ist es um so leichter löslich, je mehr

---

Sehr verschieden von den mitgetheilten Resultaten sind die, welche *Pelouze* und *Boutron-Charlard* erhalten. Sie fanden das Wasser-freie Asparagin zusammengesetzt aus:

			Gefunden.	
8 At. Kohlenstoff	39,06	38,82	39,31	38,70
8 „ Wasserstoff	6,38	6,21	6,36	6,54
5 „ Sauerstoff	31,95	32,17	31,84	32,65
2 „ Stickstoff	22,61	22,80	22,49	22,11
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Im krystallisirten Zustande verliert es 12,58 Proz. Wasser = 2 At.

Pelouze und *Boutron* rechnen das Asparagin zu den Amiden.

1 At.	Amid	$N\ H_2$
1 ,,	Asparaginoxyd	$N\ C_8\ H_6\ O_5$
		$N_2\ C_8\ H_8\ O_5$.

welches durch 1 At. Wasser in asparaginsaures Ammoniak übergehe *).

Gaultherin.

Procter: Pharmaceutisches Centralblatt 1844; 473.

§. 820. *Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften.* Das Gaultherin findet sich in der Rinde von Betula lenta, welche sehr häufig in Nordamerika wächst. Die getrocknete und gestossene Rinde wird mit Weingeist von 95 % vollständig erschöpft, und von dem erhaltenen Auszug der Weingeist abdestillirt. Das zurückgebliebene Extract wird mit Wasser behandelt, und die wässrige Lösung mit Bleioxyd digerirt. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit 95prozentigem Weingeist ausgezogen, und die weingeistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt ein Syrup-artiger, Geruchloser, schwach bitter schmeckender Rückstand, welcher zu einer Gummiartigen Masse eintrocknet. Dieselbe zersetzt sich in höherer Temperatur und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Bei der trockenen Destillation geht *Gaultheriaöl* (spiroylsaures Methyloxyd) über. Wird das Gaultherin mit *verdünnter Salpetersäure* destillirt, so condensiren sich in der Vorlage gelbe, in Weingeist lösliche Nadeln. *Rauchende Salpetersäure* löst es mit gelber Farbe auf, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Krystalle aus. In *concentrirter Schwefelsäure* löst es sich mit rother Farbe auf, zugleich entwickelt sich der Geruch nach Gaultheriaöl, und wird es mit *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* destillirt, so geht Gaultheriaöl über.

Wird das Gaultherin mit *Barytwasser* gekocht, so bildet sich gaultherinsaurer Baryt, aus welchem die *Gaultherinsäure* als Farb-lose, krystallinische, saure, in Wasser und Weingeist lösliche Masse erhalten werden kann, welche mit Schwefelsäure destillirt ebenfalls Gaultheriaöl gibt, und sich mit den Basen zu unkrystallisirbaren Salzen verbindet. Ammoniak wirkt kaum auf das Gaultherin ein. In der Rinde von *Betula lenta findet sich ein dem Emulsin ähnlicher Körper, unter dessen Einfluss das Gaultherin in Gaultheriaöl zersetzt wird.*

---

*) An das Asparagin reihen sich das Caffeïn, Theobromin und einige andere Verbindungen an, welche aber erst im 2ten Bande abgehandelt werden. Das Asparagin verhält sich ganz indifferent gegen die Säuren, was z. B. beim Caffeïn nicht der Fall ist.

Myronsäure und Sinapin.

Bussy: Compt. rendus. 9; 815.
Boutron-Charlard und *Fremy:* ibid. 1; 1817.
Henry und *Garot:* Journal de chimie medical. 1; 439.
Robiquet und *Boutron-Charlard:* Journal de pharmac. 17; 271.
Simon: Pogg. Annal. 43; 651. 44; 539. 50; 377.

§. 821. *Vorkommen und Darstellung.* Die Myronsäure findet sich nach *Bussy* in schwarzem Senfsamen in Verbindung mit Kali. Der schwarze Senf wird bei 100° getrocknet und durch Pressen so vollständig wie möglich vom fetten Oel befreit. Der Rückstand wird öfters anfangs kalt und später bei 50—60° mit Weingeist ausgezogen, ausgepresst, und dann mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wird abgedampft, und aus dem Extract-artigen Rückstand die schleimigen Theile durch schwachen Weingeist entfernt. Derselbe wird dann wieder in Weingeist gelöst, und die Lösung langsam verdunstet. Nach einiger Zeit bilden sich Krystalle von myronsaurem Kali, welche durch Waschen mit verdünntem Weingeist gereinigt werden. 100 Theile myronsaures Kali und 38 Theile krystallisirte Weinsäure werden hierauf in Wasser gelöst; die Lösung wird verdunstet, und durch schwachen Weingeist der Weinstein gefällt. Die Myronsäure bleibt in der Lösung. Dieselbe kann auch aus dem Barytsalz durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden.

§. 822. *Eigenschaften.* Die Myronsäure ist Geruch-los, nicht flüchtig, bitter und reagirt deutlich sauer. Wird sie aus ihren Verbindungen mit Basen abgeschieden, so wird eine farblose Lösung erhalten, welche nach dem Abdampfen eine consistente, nicht Krystallisations-fähige Masse, ähnlich der Melasse, hinterlässt, welche sich in Wasser wieder vollständig löst. Auch in Weingeist ist sie löslich; Aether aber nimmt nur wenig auf.

§. 823. *Zersetzungen.* 1) Die concentrirte Lösung der Myronsäure zersetzt sich beim Erhitzen und gibt flüchtige, noch nicht untersuchte Produkte. Beim längern Kochen entwickelt sich Wasserstoffgas. Wird myronsaures Kali erhitzt, so bläht es sich stark auf, und entwickelt beim Schmelzen einen Geruch nach brennendem Pulver. Als Rückstand bleibt, nach vollständiger Verbrennung schwefelsaures Kali. Wird die Auflösung der Myronsäure in *Salpetersäure* erwärmt, so entsteht unter Entwicklung von salpetriger Säure eine rothe Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält.

2) Wird eine Auflösung eines myronsauren Salzes mit *Myrosin* (worunter *Bussy* die dem Emulsin analoge Stickstoff-haltige Substanz des schwarzen und weissen Senfs versteht) vermischt, und das Ganze auf 30—40° erwärmt, so entwickelt sich nach 5 bis 6 Minuten ein starker Geruch nach *Senföl*, welches durch Destillation gewonnen werden kann. So wie die Zersetzung beginnt, trübt sich die Flüssigkeit, und das Myrosin erleidet eine ähnliche Zersetzung, wie der Kleber, wenn er bei der Weingährung in Hefe übergeht (§. 187). Das Myrosin verhält sich daher zu der Myronsäure, wie das Emulsin zum Amygdalin, oder die Hefe zum Zucker.

§. 824. *Verbindungen.* Die myronsauren Salze sind Geruchlos und haben meistens einen bittern Geschmack. Das *Kalisalz* krystallisirt leicht in schönen, durchsichtigen Krystallen, ist an der Luft unveränderlich, in Wasser leicht löslich, aber unlöslich in Weingeist, wenn derselbe nicht mit vielem Wasser verdünnt wurde. Es schmeckt kühlend und bitter und verliert bei 100° kein Wasser. Die Lösung des myronsauren Kalis gibt weder mit *salpetersaurem Silberoxyd*, noch mit *salpetersaurem Baryt* einen Niederschlag; ebenso wenig werden gefällt: *essigsaures Bleioxyd*, *Sublimat* und *Chlorcalcium*. Die Salze des *Natrons*, *Ammoniaks* und *Baryts* krystallisiren.

§. 825. *Myrosin* wird nach *Bussy* erhalten, wenn weisses Senfmehl mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässrige filtrirte Lösung verdunstet und dann mit Weingeist übergossen wird, wodurch das Myrosin gefällt und durch mehrmaliges Auflösen und abermaliges Präcipitiren gereinigt werden kann. Es gleicht ganz dem Emulsin, geht durch Weingeist, Wärme und Säure in den geronnenen Zustand über und verliert dadurch die Eigenschaft die Myronsäure zu zersetzen.

Nach *E. Simon* soll Myronsäure sehr wenig oder gar keinen Schwefel enthalten, ebenso soll das Myrosin frei von Schwefel sein. Demnach könnte unmöglich durch Zersetzung von Myronsäure Senföl entstehen. Wird nach *Simon* schwarzer, zuvor mit Weingeist behandelter Senf mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung zur Syrupsdicke verdunstet, und dem Rückstand durch Weingeist das myronsaure Kali entzogen, so soll eine klebrige Masse zurückbleiben, welche mit Myrosin Senföl liefere; ja die rückständige Masse soll um so mehr Senföl geben, je vollständiger das myronsaure Kali demselben entzogen wurde. *Simon* glaubt daher, dass im Senf ein amorpher, in Wasser und Weingeist löslicher Stoff enthalten sei, welcher mit Myrosin das Senföl gebe (Pogg. Annal. 50; 383).

§. 826. Werden nach *Boutron-Charlard* und *Fremy* die vom Oel befreiten Kuchen des schwarzen Senfs zuerst mit Weingeist ausgezogen, und dann mit Wasser behandelt, so löst sich in letzterm eine sehr

bittere Substanz auf, welche vollkommen Geruch-los ist, und mit Myrosin bei 40—50° eine grosse Menge Senföl liefert (von welchem Stoff der Lösung entsteht nun das Senföl?).

Simon hat aus dem schwarzen gemahlenen Senf durch mehrmaliges Auskochen mit Weingeist, aus der weingeistigen Lösung einen Körper in blendend weissen Schuppen erhalten, welcher sich in fetten und flüchtigen Oelen, in Weingeist und Aether löst, sublimirbar ist, keinen Schwefel enthalten soll, und mit einer Emulsion von schwarzem Senf Senföl liefere (Pogg. Annal. 43 u. 44). Auch *Fauré* hat gefunden, dass der schwarze Senf mit Aether behandelt werden kann, ohne an denselben eine scharfe Substanz abzugeben, dass er aber durch Behandlung mit Weingeist vollkommen seinen scharfen Geschmack verliere, und in der Lösung sollen Sinapin nebst andern Stoffen enthalten seien.

§. 827. *Sinapin.* Das Sinapin war der Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Entdeckt wurde dasselbe von *Henry* u. *Garot*, welche es anfangs für eine Säure hielten, die sie Acide sulfosinapique nannten. Durch spätere Versuche fanden sie, dass diesem Körper keine sauren Eigenschaften zukommen. Das Sinapin wurde ferner von *Robiquet* und *Boutron-Charlard, Fauré* d. ä. und *Simon* untersucht. Es findet sich im weissen und schwarzen Senf.

§. 828. *Darstellung. Henry* und *Garot* geben zur Darstellung des Sinapins folgende Vorschrift: Weisser (?) Senfsamen wird durch Auspressen vom fetten Oele befreit (was aber nach *Simon* nicht nöthig ist, weil dasselbe doch nicht ganz entzogen werden kann). Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, das erhaltene Decoct im Wasserbade zur Syrupsdicke abgedampft, und dann mit dem 8fachen Volumen Wasser-freiem Weingeist vermischt. Die von den abgesonderten Substanzen (Gummi, Schleim, citronensaurem Kalk) getrennte weingeistige Lösung wird durch Destillation vom Weingeist befreit, und der Rückstand einige Zeit sich selbst überlassen. Die Krystalle von Sinapin, welche sich abgeschieden, werden durch Pressen von der Mutterlauge befreit, und durch Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt. Besitzt es eine röthliche Farbe, so wird es mit Aether behandelt.

§. 829. *Eigenschaften.* Das Sinapin ist im reinen Zustande weiss, Geruch-los, von bitterm, Senf-ähnlichen Geschmack, sehr leicht und voluminös. Es löst sich in warmem Wasser und in kaltem und warmen Weingeist; die Lösung ist stets gelblich, auch wenn das Sinapin vollkommen weiss ist. Aus der heissen Lösung krystallisirt es nach dem Erkalten in Stern-förmigen Gruppen und in Perlmutter-glänzenden Nadeln, welche nach dem

Verbrennen keine Asche hinterlassen. Das Sinapin reagirt weder sauer noch alkalisch. *Henry* und *Garot* fanden es zusammengesetzt aus:

N 4,940 C 57,920 H 7,95 O 19,688 S 9,657.

§. 830. *Zersetzungen*. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Sinapin, es entweicht Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Wasser und ein übelriechendes Oel. *Salpetersäure* zersetzt es vollständig unter Bildung von Schwefelsäure. Sowohl *gasförmiges* als *flüssiges Chlor* ertheilt dem Sinapin eine rothe Farbe; zugleich wird der Geruch nach Blausäure und die Bildung von Schwefelsäure beobachtet. *Salzsäure* löst das Sinapin mit grüner Farbe auf. Wird die Lösung gekocht, so entbindet sich der Geruch nach Blausäure. Wird es mit *verdünnter Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* destillirt, so geht Schwefelblausäure über. *Ammoniak* löst das Sinapin mit gelber Farbe auf, ohne dasselbe zu verändern.

Das Sinapin ist in *Kali*- und *Natronlauge* mit gelber Farbe löslich, die allmälig ins Röthliche und Grüne übergeht. Wird die Lösung abgedampft und eingetrocknet, so entwickelt sich ein starker, dem Senföl ähnlicher Geruch, und der Rückstand verpufft nach dem Glühen wie Schwefelcyankalium, während etwas Kohle, gemengt mit Schwefelsäure und Schwefelverbindungen, zurückbleibt. Wird aber der Rückstand nicht geglüht, sondern mit Schwefelsäure vollkommen gesättigt, eingetrocknet, und mit Weingeist behandelt, so wird eine Lösung erhalten, welche sich ganz wie eine Lösung von Schwefelblausäure verhält. *Kalk*- und *Barytwasser* verhalten sich wie Kali und Natron. Das Sinapin färbt die *Eisenoxydsalze* roth, und bringt in den Auflösungen von *Kupfer*- und *Silbersalzen* einen dicken, käsigen Niederschlag hervor, und in der Lösung befindet sich ein grüner organischer Körper; die Niederschläge sollen Schwefelcyanmetalle sein.

Nach *Fremy* und *Boutron* wird das Sinapin durch *Myrosin* ebenfalls zersetzt; statt Senföl bildet sich aber ein bitteres, scharfes Prinzip, und wahrscheinlich Schwefelblausäure (*Henry* und *Garot*).

§. 831. Die Untersuchungen, welche *Robiquet* und *Boutron-Charlard* mit dem Sinapin angestellt haben, stimmen nicht in allen Beziehungen mit den Angaben von *Henry* und *Garot* überein. *Robiquet* und *Boutron* haben gefunden, dass wenn der vom fetten Oele befreite weisse Senf mit Aether behandelt wird, die ätherische Lösung einen scharfen Geruch besitzt; wird die Lösung verdunstet, so bleibt ein Geruch-loser Rückstand, welcher sich wie Fett anfühlt, aber kein Sinapin enthält.

Wird der vom fetten Oel befreite Senf mit absolutem Weingeist ausgekocht, so wird eine grünlich-gelbe Lösung erhalten, die nach einiger Zeit Krystalle liefert, welche nicht alle Eigenschaften des Sinapins besitzen, welche *Henry* und *Garot* angegeben haben. Die Krystalle sind weniger in Weingeist löslich, und wird die wässrige Lösung verdunstet, so werden keine Krystalle erhalten, indem ein Firniss-artiger Rückstand bleibt; *Eisensalze* werden nicht roth gefärbt, und Alkalien bringen nicht den Geruch nach Senföl hervor. *Robiquet* und *Boutron* fanden diesen Körper zusammengesetzt aus :

N 2,83 C 54,00 H 10,65 O 23,14 S 9,38.

In den übrigen Verhältnissen kommt er mit dem Sinapin überein.

§. 832. Nach *E. Simon* kommt im weissen Senf ausser Sinapin ein anderer Stoff vor, den er *Erucin* nennt. Wird der getrocknete und gestossene Senf mit Wasser befeuchtet, und dann mit Aether mehrmalen ausgezogen, so kann demselben nach *Simon* vollständig seine Schärfe entzogen. Wird die scharf ätherische Lösung verdunstet, so bleibt ein scharfes Extract zurück, welches, sogleich in Weingeist gelöst, sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die weingeistige Lösung trennt sich an der Luft in eine wässrige, saure Flüssigkeit und in eine harzige, scharfe, braune Masse. Wird das scharf schmeckende Extract mit Königswasser behandelt, so bildet sich Schwefelsäure, wird ihm aber durch ein Alkali das scharfe Prinzip entzogen, so ist der Rückstand frei von Schwefel. Wird das scharfe ätherische Extract nicht in Weingeist, sondern einige Zeit in einer offenen Schaale stehen gelassen, so bilden sich kleine, harte Pünktchen von *Erucin*, welches in Wasser, Ammoniak und Alkalien unlöslich ist, sich aber leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl löst, und frei von Schwefel ist. Das Erucin besitzt eine gelblich-weisse Farbe, und ist ohne krystallinisches Gefüge. Die *Säure*, welche entsteht, wenn die weingeistige Lösung des ätherischen Extracts an der Luft stehen bleibt, nennt *Simon Schwefelsenfsäure*. Sie besitzt die Fähigkeit zu krystallisiren, färbt die Eisenoxydsalze roth, und wird leicht unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus den Untersuchungen von *Simon* geht ebenfalls hervor, dass Sinapin durch Behandlung mit Myrosin kein Senföl bildet, dass aus dem weissen Senf kein Senföl gewonnen werden kann, und dass Senfsamen, welchem das Sinapin vollständig entzogen ist, durch Befeuchten mit Wasser weder scharf noch sauer wird.

Aus den sich zum Theil widersprechenden Angaben ergibt sich, dass der ganze Gegenstand einer nochmaligen genauen Untersuchung bedarf.

Olivil.

Wasserfrei: C_{28} H_{18} O_{10}.
Atomgewicht: H = 1 . 266. O = 100 . 3325.
100 Theile: C 63,15 H 6,79 O 30,06.
I. Hydrat: C_{28} H_{18} O_{10} + H O.
100 Theile: C 61,09 H 6,90 O 32,01.
II. Hydrat: C_{28} H_{18} O_{10} + 2 H O *).

Pelletier: Annal. de chimie et de physiq. 51; 182.
A. Sobrero: Annal. der Pharmaz. 54; 67.

§. 833. *Vorkommen.* Aus dem wilden Olivenbaum des südlichen Italiens und der Insel Sardinien fliesst ein Harz-artiger Saft aus, welcher im eingetrockneten Zustande das *Gummi des Olivenbaums* darstellt. In demselben entdeckte *Pelletier* das *Olivil*, welches später von *Sobrero* genauer untersucht wurde. Dasselbe verbreitet, auf einem Metallblech erhitzt, dicke Dämpfe, welche einen angenehmen Geruch verbreiten, und desshalb zum Räuchern benutzt wird. Nach *Sobrero* besteht das Olivenbaum-Gummi: 1) aus einer in Aether und Weingeist unlöslichen, und auch in Wasser schwer löslichen Substanz, und 2) aus Olivil. Benzoesäure konnte *Sobrero* in dem Gummi nicht auffinden.

§. 834. *Darstellung.* Das fein zerriebene Olivenbaum-Gummi wird 24 Stunden lang mit Aether digerirt, und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Nach dem Erkalten der heiss filtrirten weingeistigen Lösung gesteht das Ganze zu einer Krystallmasse; dieselbe wird auf einem Filter mit kaltem Wein- Weingeist ausgewaschen.

§. 835. *Eigenschaften.* Das auf die angegebene Weise dargestellte Olivil ist weiss, Geruch-los und von bittersüsslichem

---

*) Das Olivil wurde zuerst von *Pelletier* und später von *Sobrero* analysirt. Krystallisirt dasselbe aus der wässrigen Lösung so enthält es 2 At. Wasser; davon entweicht im Luft-leeren Raume 1 At. Wird dasselbe geschmolzen, so wird das Wasser-freie Olivil erhalten. Die Krystalle erleiden dabei einen Gewichtsverlust von 5,95 bis 6,17 % = 2 At. Die Rechnung verlangt 6,33 %. Das Wasser-freie Olivil und das erste Hydrat fand *Sobrero* zusammengesetzt aus:

	Wasser-freies Olivil.					I. Hydrat.	
C	63,16	63,74	63,21	63,84	63,17	61,22	60,80
H	7,09	6,78	6,64	6,75	6,80	7,03	7,14
O	29,75	29,48	30,15	29,41	30,03	31,75	32,06
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Pelletier fand im Olivil: C 63,84 H 8,06 O 28,10.

Geschmack. Aus der heissen weingeistigen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen Nadelprismen aus, welche sich Stern-förmig um einen Mittelpukt vereinigen. Krystallisirt dasselbe langsam aus einer bei 70⁰ gesättigten wässrigen Lösung, so werden Farblose, durchsichtige, zu Sternen vereinigte, mehrere Millimeter lange Prismen erhalten, welche im leeren Raume ihr Wasser nur theilweise verlieren (s. Note). Wird das Olivil mit weniger Wasser, als zur Lösung nöthig ist, auf 70⁰ erwärmt, so schmilzt der nicht gelöste Theil und bedeckt in Form eines schweren Oeles den Boden des Gefässes, welches nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die reinen Olivil-Krystalle für sich schmelzen erst bei 118—120⁰ und erstarren hierauf zu einer amorphen, Harz-ähnlichen, in hohem Grade idiolektrischen Masse, welche schon bei 70⁰ schmilzt. Die aus der weingeistigen Lösung des amorphen Olivils erhaltenen Krystalle schmelzen wieder bei 120⁰. Das Olivil ist daher wie die Lithofellinsäure in 2 Zuständen bekannt. Kochender Weingeist löst das Olivil in jedem Verhältniss auf; ist das Olivil nicht rein, sondern enthält es noch harzige Theile, so scheidet es sich in Stärkemehlartigen Körnern aus. Es löst sich ferner in Holzgeist, Aether und in fetten und flüchtigen Oelen *(Sobrero)*.

§. 836. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Wird das Olivil auf einem Platinblech erhitzt, so entweichen weisse, stark saure, wie Benzoïn riechende Dämpfe, welche mit russender heller Flamme verbrennen. Bei der trockenen Destillation entweicht Wasser und eine Oel-artige Säure, welche *Sobrero* Brenzolivilsäure genannt hat.

2) *Salpetersäure* wirkt selbst im verdünnten Zustande zersetzend auf das Olivil, und die Flüssigkeit nimmt eine tief rothgelbe Farbe an. Beim Erwärmen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von Blausäure (3,6 %) und Kleesäure. Ist die Salpetersäure concentrirt, so wird das Olivil unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure zerstört. Wird eine wässrige Lösung von Olivil mit *Bleisuperoxyd* mehrere Tage gekocht, so oxydirt sich dasselbe zu einer Säure, welche mit dem Bleioxyd ein braunes, leichtes Pulver bildet; dabei findet keine Gasentwicklung statt. Wird die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine in Weingeist lösliche, Harz-artige Substanz erhalten. Beim Vermischen einer Auflösung von Olivil mit *doppelt chromsaurem Kali* bildet sich sogleich ein starker, brauner, flockiger Niederschlag, welcher nach einigen Minuten körnig und krystallinisch wird. Derselbe Niederschlag bildet sich noch leichter, wenn beide Lösungen siedend heiss mit einander

gemischt werden. Der Niederschlag wird einige Minuten in der Flüssigkeit gekocht, und dann auf dem Filter mehrmalen ausgewaschen. Derselbe besteht aus *Chromoxyd und oxydirtem Olivil.* Die bei 150° getrocknete Verbindung besteht aus:

				gefunden.
28	At.	Kohlenstoff	45,37	44,90
18	„	Wasserstoff	4,86	4,33
13	„	Sauerstoff	28,10	29,27
1	„	Chromoxyd	21,67	21,50
			100,00	100,00.

$Chr_2 O_3, C_{28} H_{18} O_{13}$.

Die Verbindung wird auch erhalten, wenn eine Lösung von Chromsäure mit Olivil zusammengebracht wird. Aus einer Lösung von *salpetersaurem Silberoxyd* wird sogleich metallisches Silber durch Olivil gefällt, und eine Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* nimmt beim Kochen mit demselben sogleich eine hellgrüne Farbe an; auch *Chlorgoldlösung* wird schnell reducirt. Wird in eine wässrige Lösung von Olivil ein Strom von *Chlorgas* geleitet, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure und ein brauner, flockiger Niederschlag, welcher nur wenig löslich in Wasser ist, sich aber leicht in Weingeist löst. Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors wird dieser braune Körper unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

3) *Schwache Säuren*, so wie *mit Wasser verdünnte Schwefel- und Salzsäure* verändern das Olivil nicht. Wird dasselbe aber im gepulverten Zustande mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen, so nimmt es eine Blut-rothe Farbe an, die immer dunkler und zuletzt schwarz wird. Aus einer mässig concentrirten Olivillösung scheidet concentrirte Schwefelsäure unlösliche Flocken aus, welche sich zuerst blassroth färben, und nach Zusatz von mehr Säure immer röther werden, und sich zuletzt mit Blutrother Farbe in der Säure lösen. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein Niederschlag von *Olivirutin.* Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von *Salzsäure.* Trockenes Olivil, welches in einer Kugelröhre kalt gehalten wird, absorbirt rasch salzsaures Gas, wird durchsichtig und nimmt eine grünliche Farbe an. Bei fortgesetzter Einwirkung des Gases und bei 100° geht die Farbe in roth über, und die Verbindung ist dann in Wasser nicht mehr löslich. In *rauchender Salzsäure* löst sich das Olivil mit schwach-grüner Farbe auf. Wird die Lösung Tropfen-weise in Wasser gebracht, so scheidet sich das Olivil

in Gestalt weisser, in Wasser und Weingeist löslicher Flocken ab. Wird aber die salzsaure Lösung nach und nach auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht ein dicker, dunkelrother Niederschlag von *Olivirutin* (*Sobrero*).

4) Das Olivil reagirt nicht sauer auf Pflanzenfarben. In *Ammoniak-, Kali- und Natronlauge* löst es sich in der Kälte mit Leichtigkeit auf. Essigsäure schlägt es aus den Lösungen wieder unverändert nieder. Die alkalische Lösung färbt sich nach und nach gelb, grün und braun, und Säuren schlagen dann einen in Weingeist und Aether leicht löslichen, aber in Wasser schwer löslichen Körper nieder, der sich wie ein saures Harz verhält (*Sobrero*).

Olivil-Bleioxyd. *Sobrero* konnte nur mit dem Bleioxyd eine constante Verbindung erhalten. Wird zu einer Olivillösung etwas neutrales salpetersaures Bleioxyd gesetzt, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, welcher bei 130° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

28 At.	Kohlenstoff	34,34	34,39	34,40
18 „	Wasserstoff	3,68	3,39	3,69
10 „	Sauerstoff	16,34	16,61	16,30
2 „	Bleioxyd	45,63	45,61	45,61
		100,00	100,00	100,00.

$2\ PbO,\ C_{28}\ H_{18}\ O_{10}$.

Wird Bleiessig mit einer Olivillösung vermischt, so entstehen Niederschläge, welche 47—55,40 % Bleioxyd enthalten. Eine Verbindung von 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Olivil muss 55,70 % Bleioxyd enthalten.

§. 837. *Brenzolivilsäure* $C_{20}\ H_{13}\ O_5$. Die Brenzolivilsäure ist eine Oel-artige, gewöhnlich etwas braun gefärbte Flüssigkeit, welche schwerer ist, als Wasser, und den Geschmack und Geruch des Gewürznelkenöls besitzt. Um sie Wasser-frei zu erhalten, wird sie in Aether gelöst, und die Lösung in einem Strom von trockner Kohlensäure bei allmälig erhöhter Temperatur destillirt; später destillirt die reine Säure über. Sie siedet über 200°, in Wasser ist sie nur wenig löslich; die Lösung reagirt sauer und gibt mit Bleiessig einen Niederschlag. In Aether und Weingeist ist sie leicht löslich. An der Luft färbt sie sich nach und nach braun. *Salpetersäure* zersetzt die Säure unter Bildung von Picrinsäure und einer harzigen Materie. Eine Lösung von *salpetersaurem Silberoxyd* wird sogleich reducirt. Die *Brenzolivilsäure* löst sich vollständig in Kalilauge; die Lösung schwärzt sich an der Luft

unter Ausscheidung von Kohle (?) und wird ganz undurchsichtig. *Sobrero* fand die Säure zusammengesetzt aus:

			gefunden.	
20 At.	Kohlenstoff	69,36	70,16	69,82
13 ,,	Wasserstoff	7,51	7,31	7,32
5 ,,	Sauerstoff	23,13	22,53	22,86 *)
		100,00	100,00	100,00.

Brenzolivilsaures Bleioxyd. Mit *Bleiessig* gibt die weingeistige Lösung der Brenzolivilsäure einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher sich in Weingeist löst. Aus der weingeistigen Lösung wird die Verbindung durch Wasser gefällt; sie schmilzt bei 100°, und gesteht nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, Harz-ähnlichen Masse. *Sobrero* fand sie zusammengesetzt aus:

			gefunden.
20 At.	Kohlenstoff	30,99	30,59
12 ,,	Wasserstoff	3,09	2,89
4 ,,	Sauerstoff	8,29	8,89
2 ,,	Bleioxyd	57,63	57,63
		100,00	100,00.

$2\,PbO,\ C_{20}\,H_{12}\,O_4$.

Die Brenzolivilsäure hat viele Aehnlichkeit mit der Nelkensäure (s. diese).

§. 838. *Olivirutin.* Das Olivirutin löst sich in Ammoniak mit schön violetter Farbe auf, und wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt. Die weingeistige Lösung gibt mit *Bleiessig* und, nach Hinzufügung von Ammoniak, mit *Kalk-* und *Barytsalzen* Niederschläge; ebenso mit einer weingeistigen Lösung von *essigsaurem Kupferoxyd*. Das Olivirutin ist nicht flüchtig, und entwickelt beim Erhitzen den gleichen Geruch wie das Olivil. *Sobrero* fand es zusammengesetzt aus:

	Durch Schwefelsäure erhalten.			Durch Salzsäure erhalten.	
Kohlenstoff	68,40	68,50	68,89	67,96	69,14
Wasserstoff	6,78	6,71	6,34	6,19	5,92
Sauerstoff	24,82	24,79	24,77	25,85	24,94
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) Die aus der alkalischen Lösung gefällte Brenzolivilsäure bestand aus:

C 69,00 H 7,88 O 23,12

C 68,84 H 7,41 O 23,75.

Salicin.

Krystallisirt: $C_{26}\ H_{18}\ O_{14}$.
Atomgewicht: H = 1 . 552. O = 100 . 7160.
100 Theile: C 54,55 H 6,29 O 39,16 *).

Fontana: Journal de chimie medical. 1; 560.
Leroux: Annal. de chimie et de physiq. 43; 440.
Braconnot: ibid. 44; 296.
Pelouze und *J. Gay-Lussac:* Annal. der Pharmaz. 1; 43.
Piria: Compt. rendus 6; 338. Erdm. Journal 17; 241, und 30; 249. Compt. rend. 20; 1631.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 30; 185.
Mulder: Erdm. und March. Journal 17; 299, und 18; 356.
Otto: ibid. 17; 305.
Marchand und *Erdmann:* ibid. 305, und 26; 392.
Gehrhardt: Compt. rend. 13; 723, und Erdm. und March. Journal 28; 59.
Stenhouse: ibid. 26; 136.
Bouchardat: ibid. 32; 86, und Compt. rend. 20; 1635.

§. 839. *Vorkommen.* Das Salicin wurde von *Fontana* entdeckt und von *Laroux* zuerst rein dargestellt. Dasselbe war der Gegenstand einer genauen Untersuchung von *Piria,* durch welche das Salicin zu den wichtigsten und interessantesten organischen Verbindungen erhoben wurde. Es ist ein Bestandtheil bitter schmekender Weidenarten, namentlich der Salix fissa, amygdalina,

*) Das Salicin wurde von vielen Chemikern analysirt, und für dasselbe verschiedene Formeln aufgestellt. Die oben Mitgetheilte ist von *Piria* gegeben, und sie entspricht den chemischen Verhältnissen des Salicins am besten. Die wichtigsten analytischen Resultate sind (C = 6 und H = 1) folgende:

	Piria.			*Mulder.*		*Otto.*		
C	54,88	54,25	54,74	54,13	54,63	51,47	54,50	54,51
H	6,36	6,39	6,43	6,19	6,30	6,39	6,38	6,41
O	38,96	39,36	38,83	39,68	39,07	39,14	39,12	39,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	Marchand.							*Erdmann.*	
C	54,74	54,38	54,44	54,56	54,66	54,76	54,44	54,88	54,45
H	6,45	6,37	6,29	6,22	6,28	6,22	6,14	6,35	
O	38,81	39,25	39,27	39,22	40,07	39,02	39,42	38,77	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Das Salicin wurde ferner von *Liebig* und *Pelouze* und *J. Gay-Lussac* mit gleichem Resultate analysirt.

helix, viminalis, alba, incana, vitellina; es findet sich ferner in einigen Pappeln, und besonders nach *Braconnot* in Populus tremuloides neben Populin und Corticin. In den Blättern der Birke und Erle, in Populus tremula, alba und graeca ist es nach *Herberger* nicht enthalten.

§. 840. *Darstellung.* Die Weidenrinde wird 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgekocht, und die Decocte so weit abgedampft, bis die eingedampfte Flüssigkeit dem Gewichte nach dreimal so viel beträgt, als die angewandte Weidenrinde. Dieselbe wird sodann 24 Stunden lang mit fein geschlemmtem Bleioxyd digerirt, und dann die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke abgedampft. Nach einigen Tagen bildet sich eine krystallinische Masse, welche von der Mutterlauge getrennt, und durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird (*Duflos*). *Nees v. Essenbeck* d. j. vermischt das Decoct der Weidenrinde mit Kalkhydrat, filtrirt noch einige Zeit, dampft zur Syrupsdicke ab, behandelt den Rückstand mit Weingeist, und verdunstet die klare weingeistige Lösung. Das erhaltene Salicin wird durch Auflösen in kochendem Wasser, Behandlung mit Thierkohle etc. gereinigt. *Braconnot* setzt zu dem Absud der Rinde von Populus tremuloïdes so lange essigsaures Bleioxyd als ein Niederschlag entsteht, entfernt aus der Lösung das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, dampft ein, kocht den Rückstand mit Thierkohle. Es wird heiss filtrirt, worauf nach dem Erkalten das Salicin krystallisirt (§. 795).

§. 841. *Eigenschaften.* Krystallisirt das Salicin aus der wässrigen Lösung, so erscheint es in Gestalt kleiner, weisser Schuppen, die unter dem Microscope als rectanguläre Blättchen mit scharf abgestumpften Kanten erscheinen; aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es in vierseitigen Prismen erhalten. Es besitzt einen sehr bittern Geschmack, ist bei 19° in 17,86 Theilen

---

Das Salicin verliert selbst bei 200° noch kein Wasser. Wird dasselbe aber mit Bleioxyd und Wasser erhitzt, die Lösung abgedampft und der Rückstand getrocknet, so wird eine Bleiverbindung erhalten, welche nach *Piria* wahrscheinlich 4 At. Bleioxyd auf C_{26} H_{15} O_{11} enthält. Jedoch ist die Bleiverbindung, wie auch aus den Untersuchungen von *Marchand* und *Erdmann* hervorgeht, schwierig in bestimmten Verhältnissen zu erhalten. Wird die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird, wie *Mulder* gezeigt hat, wieder unverändertes Salicin erhalten. Da das Salicin für sich bei 200° noch kein Wasser verliert, so wird das Wasser, welches sich bei der Verbindung mit Bleioxyd ausscheidet, ohne Zweifel aus den Bestandtheilen des Salicins gebildet, und bei der Zersetzung der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff wieder aufgenommen.

Wasser, und in allen Verhältnissen in kochendem löslich. Vom Weingeist wird es in gleichem Verhältniss aufgenommen, in Aether und flüchtigen Oelen ist es unlöslich. Es schmilzt bei 100° wie Fett, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Das Salicin lenkt in der wässrigen Lösung nach den Versuchen von *Bouchardat* das polarisirte Licht nach links ab. Sein Drehungsvermögen ist nämlich — 55°, wenn das vom Cnicin + 130° ist. Das Salicin ist nicht flüchtig.

§. 842. *Zersetzungen und Umwandlungen.* Die Veränderungen, welche das Salicin unter dem Einfluss der Wärme und chemischen Agentien erleidet, erklären sich nach *Piria* am besten, wenn dasselbe als eine lose chemische Verbindung von *Zucker* und *Saligenin* betrachtet wird, welche Annahme im Folgenden zu Grunde gelegt ist.

	1 At.	Zucker	$C_{12} H_{10} . O_{10}$
+	1 ,,	Saligenin	$C_{14} H_8 O_4$
=	1 ,,	Salicin	$C_{26} H_{18} O_{14}$.

Die Zersetzung trifft entweder gleichzeitig den Zucker und das Saligenin, oder nur das Saligenin, wodurch Verbindungen des Zuckers mit den gebildeten Substanzen entstehen.

1) Wird eine Auflösung von Salicin einige Zeit mit einer Emulsinlösung gelinde digerirt, so zerfällt dasselbe in Zucker und Saligenin; in dem Verhältniss, als die Zersetzung erfolgt, nimmt das Ablenkungsvermögen für das polarisirte Licht nach links ab, und geht nach rechts über. Dieselbe Zersetzung erleidet auch das Salicin, wenn seine Lösung mit etwas *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* angesäuert und bis zum Kochen erhitzt wird. Durch weitere Einwirkung der verdünnten Säuren verwandelt sich das Saligenin in Saleritin.

2) Wirkt bei gewöhnlicher Temperatur *sehr verdünnte Salpetersäure* auf das Salicin, so verwandelt sich das Saligenin in $C_{14} H_6 O_4$ oder in *spiroylige Säure*, welche aber mit dem Zucker verbunden bleibt. Diese Verbindung nennt *Piria Helicin.* Durch die Einwirkung der *concentrirten Salpetersäure* bildet sich Nitrospiroylsäure, während der Zucker gleichfalls zersetzt wird. Wird das Salicin mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* destillirt, so wird spiroylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure gewonnen, indem sowohl Saligenin als Zucker eine Zersetzung erleiden.

3) Durch Einwirkung von *Chlor* auf Saligenin bilden sich mehrere Verbindungen, nämlich:

Saligenin	$C_{14}\ H_8\ O_4$.
Rufin	$C_{14}\ H_7\ O_5$.
Olivin	$C_{14}\ H_6\ O_4$.
Rutilin	$C_{14}\ H_6\ O_2$.

6) Wird geschmolzenes reines *Kalihydrat* mit Salicin zusammengebracht, so bildet sich unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas spiroylsaures Kali.

$$\begin{array}{llll} & 1 \text{ At. Saligenin} & C_{14}\ H_8\ O_4 \\ + & 1 \text{ ,, Wasser} & \underline{\quad H\ \ O\quad} \\ & & C_{14}\ H_9\ O_5 \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 1 \text{ At. Spiroylsäure} & C_{14}\ H_5\ O_5 \\ 4 \text{ ,, Wasserstoff} & \underline{\quad H_4 \quad} \\ & C_{14}\ H_9\ O_5. \end{array} \right.$$

Da die speciellen Resultate der neuesten Untersuchungen von Piria über das Salicin noch nicht veröffentlicht sind, so werde ich die Produkte, welche durch Zersetzung des Salicins entstehen, und demselben eigenthümlich sind, im 2ten Band und im Zusammenhange mit dem Spiroyl abhandeln.

III.

Farbstoffe oder Pigmente.

§. 843. Die Pflanzen und Pflanzentheile verdanken ihre manigfachen Farben eigenthümlichen organischen gefärbten Verbindungen, und viele derselben enthalten noch ausserdem besondere Stickstoff-freie Körper, welche ursprünglich Farb-los sind, aber theils durch Zersetzung von Ammoniak unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff (§. 253), theils durch Oxydation allein in den gefärbten Zustand übergehen (§. 210). Im erstern Falle werden die Bestandtheile des Ammoniaks von der Stickstoff-freien Verbindung aufgenommen, wodurch neue Stickstoff-haltige und Wasserstoff-reichere Radicale gebildet werden, welche sich zu meistens roth gefärbten Substanzen oxydiren, welche nicht mehr in die farblosen Verbindungen, aus denen sie durch die Aufnahme von Ammoniak entstanden, zurückgeführt werden können. Sämmtliche organische Verbindungen, welche entweder schon gefärbt in der Natur sich vorfinden, oder unter den angegebenen Bedingungen in gefärbte Substanzen übergehen, haben den allgemeinen Namen *Farbstoffe* oder *Pigmente* erhalten. Dieselben erscheinen als Oxyde Stickstoff-freier und Stickstoff-haltiger Radicale, und zerfallen daher in *Stickstoff-freie* und *Stickstoff-haltige Farbstoffe.*

§. 844. Obgleich die Farbstoffe in ihren chemischen und physikalischen Verhältnissen, so in ihrer Krystallisationsfähigkeit, Löslichkeit in Wasser, Weingeist, Aether etc., wie die bereits abgehandelten Bitterstoffe, in einem grössern oder geringern Grade von einander abweichen, so besitzen sie dennoch, abgesehen von der Farbe, mehrere gemeinschaftliche chemische Eigenschaften, und können desshalb als *eine* bestimmt charakterisirte Gruppe von organischen Verbindungen betrachtet werden *).

Diese gemeinschaftlichen Eigenschaften beziehen sich hauptsächlich auf ihr Verhalten: 1) zu *desoxydirenden Körpern*, namentlich zum Wasserstoff im Momente seiner Ausscheidung aus chemischen Verbindungen, und 2) *zur schwefligen Säure* und *zum Chlor*. Ausserdem besitzen sämmtliche Farbstoffe *saure Eigenschaften*, und verbinden sich mit den Basen in bestimmten chemischen Proportionen *(Lacke)*.

§. 845. Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass einige gefärbte organische Verbindungen, wie Lakmus, Indigblau, unter dem Einflusse *reducirender Stoffe*, als Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul, Zinnoxydul etc. in den farblosen Zustand übergehen, und durch Aufnahme von Sauerstoff ihre frühere Farbe wieder erlangen. *Kuhlmann* zeigte später (Annal. der Pharmaz. 9; 275, und 38; 58), dass die gleichen Erscheinungen auch bei andern Farbstoffen, wie bei dem des Campeschenholzes, des Brasilienholzes, der rothen Rüben etc., eintreten, und in der neuesten Zeit hat *Preisser* (Erdm. und March. Journal 32; 129) den allgemeinen Satz aufgestellt: *dass in den jungen Pflanzen und im Innern des organischen Gewebes keine gefärbten Verbindungen vorkommen, sondern dass dieselben immer durch Oxydation farbloser Stoffe, öfters unter Mitwirkung alkalischer Basen, gebildet werden.* Nach *Preisser* enthalten die letztern immer *weniger* Sauerstoff als die erstern.

Aus den Untersuchungen von *Dumas*, *Kane*, *Wöhler*, *Erdmann* und *Laurent* geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass der Satz von *Preisser*, wenn auch die Angabe richtig ist, dass einige Farbstoffe durch einfache Oxydation nicht gefärbter Verbindungen entstehen, und durch Reduction wieder in diese übergeführt werden können (§. 210 und 247), in der Allgemeinheit,

*) Da einige Farbstoffe durch ihr Verhalten zum Wasser mehr mit dem Gummi, und andere, wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und ihrer Löslichkeit in Weingeist, mehr mit den Harzen übereinkommen, so unterscheiden einige Chemiker *gummige* oder *extractive* und *harzige Farbstoffe.*

in der er aufgestellt wurde, nicht angenommen werden kann, indem in vielen Fällen die Entfärbung durch desoxydirende Stoffe weniger auf einer Reduction beruht, als vielmehr in der Bildung Wasserstoff-reicherer Verbindungen. So wird bei der Bildung von Indigweiss aus Indigblau durch Einwirkung von Wasserstoff kein Wasser abgeschieden, und ebenso wenig wird eine Wasserbildung bei der Entfärbung des Orceïns, des Azolithmins etc. beobachtet. So besteht z. B.

Indigblau aus $N\ C_{16}\ H_5\ O_2$ und Hämateïn aus $C_{40}\ H_{14}\ O_{15}$.
Indigweiss „ $N\ C_{16}\ H_6\ O_2$ und Hämatoxylin „ $C_{40}\ H_{17}\ O_{15}$.

Der Sauerstoffgehalt ist daher nur prozentisch verschieden; 1 At. Indigblau hingegen enthält nicht mehr Sauerstoff, als 1 At. Indigweiss. Die Entfärbung des Indigblaus durch Eisenoxydul oder Zinnoxydul erfolgt demnach nicht durch unmittelbare Reduction, sondern durch Zersetzung des Wassers; der Sauerstoff oxydirt das Metalloxyd höher, während der Wasserstoff sich mit dem Indigblau zu Indigweiss vereinigt.

	1 At.	Indigblau	$N\ C_{16}\ H_5\ O_2$
	2 „	Eisenoxydul	$O_2\ Fe_2$
	1 „	Wasser	$H\ O$
			$N\ C_{16}\ H_6\ O_5\ Fe_2$.
geben:			
	1 „	Indigweiss	$N\ C_{16}\ H_6\ O_2$
	1 „	Eisenoxyd	$O_3\ Fe_2$
			$N\ C_{16}\ H_6\ O_5\ Fe_2$.

Wird der aufgenommene Wasserstoff im Indigweiss wieder oxydirt, so geht dasselbe wieder in Indigblau über. (In §. 246 sind die verschiedenen Ansichten mitgetheilt, welche über die Zusammensetzung der farblosen Wasserstoff-Verbindungen aufgestellt worden sind.)

§. 846. Manche Pflanzenfarben werden gebleicht, wenn sie mit *schwefliger Säure* bei Vorhandensein von Wasser in Berührung gebracht werden, indem sich die schweflige Säure (wie es scheint) unverändert mit dem Farbstoff verbindet. Wird die farblose Verbindung kurze Zeit in eine feuchte Chlor-Atmosphäre gebracht, so erscheint, wie *Kuhlmann* gezeigt hat, die frühere Farbe wieder (§. 240), indem durch Wasser-Zersetzung Salzsäure gebildet und die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird; stärkere Säuren scheiden die schweflige Säure ebenfalls aus den farblosen Verbindungen aus. In manchen Fällen scheint die schweflige Säure die Entfärbung dadurch zu veranlassen, dass unter Wasser-Zersetzung Schwefelsäure gebildet, und der

Wasserstoff sich mit dem Farbstoff zu einer farblosen Verbindung vereinigt. Wirkt auf diese Verbindung Chlor ein, so wird der aufgenommene Wasserstoff im ersten Momente entzogen, und dadurch die gefärbte Verbindung wieder frei. Bei längerer Einwirkung des *Chlors* treten die §. 218 angegebenen Zersetzungen ein; die Bleichung, die dann erfolgt, beruht auf der weitern Zersetzung der organischen Substanz und in der Bildung neuer Chlor-haltiger Verbindungen, aus welchen der ursprüngliche Farbstoff nicht mehr hergestellt werden kann. Das *Chlor* zerstört alle organischen Farbstoffe.

Auch der Schwefelwasserstoff verbindet sich, wie *Kane* gezeigt hat, mit einigen organischen Farbstoffen zu farblosen Verbindungen (§. 254).

§. 847. Nach *Preisser* sollen die verschiedenen Farbstoffe, welche sich in den Geweben ein und derselben Pflanze vorfinden, sämmtlich von einem einzigen, ursprünglich Farb-losen Stoffe abstammen, welcher, indem er sich mit mehr oder weniger Sauerstoff verbindet, verschiedene Nuançirungen annimmt, die als besondere Substanzen unterschieden wurden. Daher rühre es, dass z. B. im Innern oder in der Krone verschiedene Farbhölzer wenig oder gar nicht gefärbt sind, während die Färbung nach Aussen immer stärker wird *). *Preisser* gibt ferner an, dass die verschiedenen gefärbten Oxyde ein und desselben Stoffes um so mehr Basis sättigen, als sie mehr Atome Sauerstoff enthalten. (In dieser Beziehung würden sich die Farbstoffe wesentlich von den andern Säuren unterscheiden, indem deren Sättigungscapacität in den neutralen Salzen durch den Sauerstoff der Basis bestimmt wird. $S\,O_2$ sättigt dieselbe Quantität Basis wie $S\,O_3$; es sei denn, dass in dem Verhältniss, als die Farbstoffe mehr Sauerstoff aufnehmen, ihre Neigung, basische Salze zu bilden, sich vergrössert.) *Chromsäure* oxydirt die Farbstoffe, und es bilden sich Verbindungen von Chromoxyd mit den neu gebildeten Oxyden.

---

*) Bringt man den abgeschnittenen Stamm von einer Balsamine (Impatiens parviflora) in eine Lösung von Indigblauschwefelsäure, so wird dieselbe aufgesogen, der Stamm färbt sich blau, und nach einigen Tagen ist derselbe abgestorben. Wird hingegen die Pflanze mit den Wurzeln in die blaue Lösung gestellt, so fährt sie fort zu leben, eine blaue Färbung findet aber in der Pflanze nicht statt, nur die Blumen nehmen eine blaue Farbe an. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Wurzeln ein reducirendes Vermögen besitzen, während der Oxydationsprozess in der Blumenkrone von statten geht.

§. 848. *Darstellung der Farbstoffe.* Um die Farbstoffe rein zu erhalten, verfährt *Preisser* folgendermassen: Die Pflanzenstoffe werden je nach der Natur des Farbstoffs entweder mit Wasser, oder mit Weingeist, Aether, schwach alkalischem Wasser ausgezogen, und die Auszüge mit Bleioxydhydrat stark in der Kälte oder in gelinder Wärme geschüttelt. Die erhaltene gefärbte Bleiverbindung, welche in Wasser unlöslich ist, wird nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Farb-lose Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Erfolgt dieselbe im Luft-leeren Raume, so bleiben Farb-lose Krystalle zurück; wird sie hingegen bei Zutritt der Luft vorgenommen, so wird Sauerstoff absorbirt, und die Verbindung geht in den gefärbten Zustand über *).

Anchusin.

Alkannaroth, Anchusasäure, Pseudo-Alkannin.

$C_{17} H_{10} O_4$.

100 Theile:	C 71,23	H 6,84	O 21,93	C = 6,13.
Gefunden:	C 71,178	H 6,826	O 21,996	

John: Chemische Schriften 4; 81.
Pelletier: Annal. de chimie et de physiq. 51; 182.

§. 849. *Vorkommen und Darstellung.* Das Anchusin befindet sich besonders in der Rinde der Wurzel von Anchusa tinctoria (Alkannawurzel). Es wurde von *John* und *Pelletier* untersucht und von letzterm analysirt. Die Wurzeln werden mit Wasser erschöpft und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung wird das Alkannaroth durch eine Säure niedergeschlagen. Auch lässt sich durch Behandeln des weingeistigen Extractes mittelst Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung der reine Farbstoff erhalten.

---

*) Es versteht sich von selbst, dass nach dieser Methode nur dann reine Substanzen erhalten werden können, wenn die andern Verbindungen, namentlich die Gerbstoffe, welche in den gefärbten Pflanzen-Auszügen noch vorkommen können, vor der Behandlung mit Bleioxydhydrat entfernt sind. *Preisser* wendet kein reines Bleioxydhydrat an, sondern die basische Verbindung, welche durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit Ammoniak erhalten wird. Die farblose Lösung nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff muss daher noch Salpetersäure enthalten.

§. 850. *Eigenschaften.* Das Anchusin gleicht in seinen Eigenschaften einem Harze. Es erscheint als eine dunkelrothe Substanz von harzigem Bruche, erweicht in der Wärme, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Weingeist mit Carmoisinrother Farbe auf. Sehr leicht löst sich das Anchusin in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen, und wird desshalb zum Färben von fetten Stoffen benutzt.

§. 851. *Zersetzungen.* Werden die Auflösungen des Anchusins längere Zeit gekocht, so verwandeln sie sich in eine braune Substanz; dieselbe wird auch gebildet, wenn die weingeistige oder ätherische Lösung mit Wasser vermischt, einige Zeit gekocht wird. Die rothe Farbe verwandelt sich in blau-grün, und nach dem Abdampfen bleibt eine schwarze Masse, welche in Wasser und Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung ist Lilla-farbig; sie wird durch Chlor roth, durch Säuren grau und durch Alkalien blau gefärbt.

2) Wird das Anchusin vorsichtig erhitzt, so sublimirt ein Theil unverändert in Gestalt eines violetten Dampfes, welcher sich zu dicken Flocken verdichtet; der Sublimations- und Zersetzungspunkt liegen aber sehr nahe beisammen, wesshalb das meiste bei der Operation zerstört wird. Stickstoff-haltige Produkte werden nicht gebildet.

3) *Verdünnte Salpetersäure* zersetzt das Anchusin nur sehr langsam; *concentrirte* hingegen verwandelt es in der Wärme in Kleesäure und in eine bitter schmeckende Substanz. *Schwefelsäure* löst dasselbe ohne Zersetzung auf, und Wasser schlägt es unverändert aus der sauren Lösung nieder. *Chlorwasserstoffsäure* ist ohne Wirkung auf das Anchusin.

§. 852. *Verbindungen.* Die *Alkalien* lösen, wenn sie im Ueberschuss angewandt werden, das Anchusin mit blauer Farbe auf. Wird die Lösung des Anchusins genau durch ein Alkali gesättigt, so bilden sich in Wasser schwer lösliche blaue Verbindungen, die sich in Aether lösen; Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Die weingeistige Lösung des Anchusins wird durch eine wässrige Lösung von *einfach Chlorzinn* Carmoisinroth, durch *Bleiessig* blau, durch *Eisensalze* dunkel-violett, und durch *Sublimat* Fleisch-farbig niedergeschlagen; *Alaun* hingegen bewirkt keine Fällung.

Brasilin und Brasileïn *).

Brasilin: $C_{36}\ H_{14}\ O_{12}$.
Brasileïn: $C_{36}\ H_{14}\ O_{14}$.

Chevreul: Annal. de chimie et de physiq. 66; 266.
Bonsdorff: Schweigger's Journal 35; 216 und 329.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 1383.

§. 853. *Brasilin* (farbloses Brasilin) $C_{36}\ H_{14}\ O_{12}$. *Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften.* Das Brasilin findet sich im Fernambukholz (Caesalpinia echinata) und im Brasilienholz (Caesalpinia Sapan, crista und vesicaria). Es wird nach der in §. 848 angegebenen Methode mittelst Weingeist oder Aether erhalten. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, welche rechtwinklige Prismen zu sein scheinen; es besitzt einen süssen, hintennach bittern Geschmack, und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. *Preisser* fand dasselbe zusammengesetzt aus:

				gefunden.
36 At.	Kohlenstoff	216	66,26	65,498
14 „	Wasserstoff	14	4,29	4,324
12 „	Sauerstoff	96	29,45	30,178
		326	100,00	100,000.

§. 854. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Das Brasilin ist nicht flüchtig und gibt bei der trockenen Destillation Stickstofffreie Produkte.

2) Die wässrige Lösung erleidet selbst nach längerer Zeit an der Luft keine bedeutende Veränderung; sie färbt sich gelb und an den Rändern lebhaft roth. Wird aber die Lösung gekocht, so nimmt sie eine schön Carmoisin-rothe Farbe an, und während des Verdunstens setzen sich Atlas-glänzende, lebhaft rothe Nadeln von *Brasileïn* ab.

1 At.	Brasilin	$C_{36}\ H_{14}\ O_{12}$
+ 2 „	Sauerstoff	O_2
= 1 „	Brasileïn	$C_{36}\ H_{14}\ O_{14}$.

3) *Verdünnte Salpetersäure* ertheilt dem Brasilin eine lebhaft rothe Farbe; beim Erhitzen entweichen Dämpfe von salpetriger

*) Unter Brasilin wurde bis jetzt der eigentliche Farbstoff des Brasilienholzes verstanden. *Preisser* aber nennt *Brasilin* den Farb-losen Körper, welcher nach seiner Ansicht durch Oxydation in den gefärbten Zustand übergeht, und *Brasileïn* die gefärbte oder oxydirte Verbindung. Aehnliche Bezeichnungen wurden schon früher von *Robiquet, Dumas, Kane* und *Erdmann* eingeführt. Z. B. Orcin und Orceïn, Hämatoxylin und Hämateïn etc.

Säure unter Bildung von Kleesäure. Wird eine Brasilinlösung mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* destillirt, so geht Ameisensäure über, und im Rückstand befindet sich, neben schwefelsaurem Manganoxydul, Brasileïn. *Chromsäure* wirkt sehr lebhaft auf das Brasilin ein. Ist die Brasilinlösung concentrirt, so erfolgt heftiges Aufbrausen; es destillirt Ameisensäure über, die Flüssigkeit färbt sich rothbraun, und nach einigen Stunden bildet sich ein dunkel Carmoisin-rother Niederschlag von Chromoxyd und Brasileïn. *Salpetersaures Silberoxyd* und *Chlorgold* werden reducirt, wenn sie mit der Brasilinlösung gekocht werden.

4) Die *schwefelsaure Lösung* des Brasilins färbt sich bald schwarz. Von der *Salzsäure* wird es bei Gegenwart von Luft lebhaft roth gefärbt.

5) Werden die feuchten Krystalle des Brasilins unter einer mit Luft erfüllten grossen Glocke neben eine Schaale mit *Ammoniak* gebracht, so färben sie sich nach und nach tief Purpurroth; diese Färbung tritt augenblicklich ein, wenn das wässrige Ammoniak unmittelbar mit dem Basilin in Berührung kommt. Wird die Luft abgehalten, so wird die Färbung nicht beobachtet. *Kali* und *Natron* lösen bei Gegenwart von Sauerstoff das Brasilin mit Blut-rother Farbe, und nach einer Stunde bewirkt Salzsäure in der Lösung einen Niederschlag; Kalkwasser bewirkt ebenfalls eine Röthung desselben.

§. 855. *Brasilin-Bleioxyd.* Wird eine farblose Brasilinlösung mit Bleioxyd geschüttelt, so entsteht ein weisser Niederschlag. War die Brasilinlösung im Ueberschuss zugegen, so besteht die Bleiverbindung nach *Preisser* aus:

$$C\ 49{,}33 \quad H\ 3{,}11 \quad O\ 21{,}89 \quad PlO\ 25{,}67 = PbO,\ C_{36}\ H_{14}\ O_{12}.$$

§. 856. *Brasileïn* (gefärbtes Brasilin) $C_{36}\ H_{14}\ O_{14}$. *Bildung und Darstelung.* Das Brasileïn bildet sich durch Oxydation des Brasilins. Dasselbe wurde zuerst von *Chevreul* auf folgende Weise dargestellt: Das geraspelte Holz wird mit Wasser ausgezogen, und der Auszug zur Trockniss verdunstet. Die trockene Masse wird in Wasser gelöst, und die Lösung einige Zeit mit Bleioxyd geschüttelt. Die vom Bodensatz abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet, der trockene Rückstand mit Weingeist ausgezogen, und aus der weingeistigen, etwas abgedampften Tinctur der Gerbstoff durch Leimlösung gefällt. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Weingeist extrahirt, und die weingeistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. *Preisser* fand das durch Oxydation des Brasilins erhaltene Brasileïn zusammengesetzt aus:

				gefunden.
36 At.	Kohlenstoff	216	63,200	63,324
14 „	Wasserstoff	14	4,083	3,967
14 „	Sauerstoff	112	32,717	32,709
		342	100,000	100,000.

§. 857. *Eigenschaften und Verbindungen.* Das nach der Vorschrift von *Chevreul* dargestellte *Brasileïn* krystallisirt in kleinen Orange-farbigen Krystallen, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether mit rother Farbe lösen. Durch Zusatz von wenig Säure färbt es sich nach *Bonsdorff* schwach gelb, und wird die Säure durch eine Basis gesättigt, so wird die Lösung wieder roth. *Schwefelsäure, Salpetersäure* und *Chlorwasserstoffsäure* geben ein schmutziges, *Phosphorsäure* und *Citronensäure* hingegen ein sehr schönes, haltbares Gelb.

Schweflige Säure, unterschweflige Säure, Schwefelwasserstoff, metallisches Zink, bei Gegenwart von Wasser und Säure, führen das Brasileïn in Brasilin über.

Alkalien, Blei- und Zinnoxydsalze bringen in der wässrigen Lösung des Brasileïns Purpur-violette Niederschläge hervor. *Alaun* bewirkt eine rothe Fällung. Das *Brasileïn-Bleioxyd*, erhalten wie die Brasilin-Verbindung, fand *Preisser* zusammengesetzt aus:

$$C\ 38{,}57\quad H\ 2{,}42\quad O\ 20{,}15\quad PbO\ 38{,}86 = 2\ PbO,\ C_{36}\ H_{14}\ O_{14}.$$

Brasileïn-Chromoxyd bildet sich, wenn eine Lösung von Brasilin mit Chromoxyd zusammengebracht wird (§. 847). Die dunkelroth gefärbte Verbindung ist nicht sehr beständig; schwach saures Wasser nimmt den Farbstoff vollständig auf mit Zurücklassung von Chromoxyd.

Carotin.

Wackenroder: Magaz. für Pharmaz. 33; 148.

§. 858. *Vorkommen und Darstellung.* Das Carotin findet sich in der Wurzel von Daucus Carota (rothe Möhren). Dieselbe wird getrocknet und, in kleinere Stücke zerschnitten, mit Aether ausgezogen. Die rothgefärbte Lösung enthält neben dem Carotin noch ein fettes Oel. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, welcher das Fett aufnimmt und das Carotin zurücklässt. Dasselbe wird in einer Mischung von Aether und Weingeist gelöst, und durch Verdunsten der ätherischen Lösung in Krystallen gewonnen.

§. 859. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Carotin erscheint in kleinen Rubin-rothen Schuppen, welche sich unter dem Microscope als geschobene vierseitige Tafeln darstellen. Es ist Geruch- und Geschmack-los und zeigt weder saure noch basische Reaction. In der Wärme wird es weich, schmilzt aber nicht und ist nicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, und von absolutem Weingeist und Aether wird es nur gelöst, wenn ihm zugleich etwas fettes oder flüchtiges Oel beigemischt ist. Mit fetten Oelen verbindet es sich leicht und ertheilt demselben eine gelbe Farbe.

Für sich der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt, ist das Carotin ziemlich beständig; ist es aber mit Fetten vermischt, so verlieren dieselben nach und nach, in dem Verhältniss, als sie ranzig werden, ihre gelbe Farbe vollständig. Diese Zerstörung des Carotins wird durch das sehr schnell ranzig werdende Fett der Möhren ungemein leicht bewirkt.

Carthamin und Carthameïn.

Carthamin: $C_{26}\ H_9\ O_5$.
Carthameïn: $C_{26}\ H_8\ O_7$.

Dufour: Annal. de chimie 48; 283.
Döbereiner: Schweigger's Journal 26; 266.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 141.

§. 860. *Carthamin* (farbloses Carthamin) $C_{26}\ H_9\ O_5$. *Vorkommen und Darstellung.* Die Blumenblätter von Carthamus tinctorius (Safflor) enthalten einen rothen, in Wasser unlöslichen (Carthameïn) und einen gelben, in Wasser löslichen (Safflorgelb) Farbstoff. Das Carthamin wird nach *Preisser* auf folgende Weise erhalten: Dem Safflor wird durch Extraction mit Wasser der gelbe Farbstoff vollständig entzogen. Die rückständigen Blumen werden sodann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, und die alkalische Lösung durch Bleioxydhydrat gefällt. Der Bleiniederschlag wird durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

§. 861. *Eigenschaften.* Das Carthamin krystallisirt in kleinen, prismatischen, weissen Nadeln von leicht bitterm Geschmack, welche sich in Wasser sehr wenig, und in Weingeist etwas reichlicher lösen. Das Carthamin ist nicht flüchtig; wird es auf glühende Kohlen gebracht, so schmilzt es, bläht sich auf, und zersetzt sich, indem es einen pikanten Geruch verbreitet, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. An der Luft nimmt es nach einigen Tagen nur eine schwach gelbe Farbe an.

In *verdünnter Schwefelsäure* ist es ohne Zersetzung löslich; von *concentrirter Säure* wird es nach einigen Minuten schwarz gefärbt. *Chlorwasserstoffsäure* und *Salpetersäure* lösen es in gelinder Wärme ohne Färbung auf.

Wird die *alkalische Lösung* des Carthamins mit Sauerstoff in Berührung gelassen, so färbt es sich plötzlich gelb und dann Rosen-roth, und wird die Lösung mit Citronensäure gesättigt, so fällt das Carthameïn mit rother Farbe nieder. *Ammoniak* bewirkt dieselbe Veränderung, nur langsamer. Wird die Luft abgehalten, so findet keine Färbung statt. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt das Carthamin mit weisser Farbe nieder; der Niederschlag färbt sich an der Luft gelb und später Rosen-roth. *Preisser* fand das Carthamin zusammengesetzt aus:

				gefunden.
26 At.	Kohlenstoff	156	76,10	76,31
9 ,,	Wasserstoff	9	4,38	4,28
5 ,,	Sauerstoff	40	19,52	19,41
		205	100,00	100,00.

Im krystallisirten Zustande enthält es noch 8,29 % = 2 At. Wasser, welche in der Wärme entweichen. Die Krystalle sind daher: $C_{26}\ H_9\ O_5 + 2$ aq.

§. 862. *Carthameïn* (Carthaminroth, Safflorroth, Carthaminsäure) $C_{26}\ H_9\ O_6$. *Bildung und Darstellung.* Das Carthameïn bildet sich durch Oxydation des Carthamins unter Mitwirkung alkalischer Basen. Es findet sich in dem Safflor, und wird aus demselben auf folgende Weise erhalten: Der durch Extraction mit Wasser vom gelben Farbstoffe befreite Safflor wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, und der Farbstoff aus der gelben alkalischen Lösung durch Citronensäure gefällt.

§. 863. *Eigenschaften.* Das Carthameïn erscheint als ein dunkelrothes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Vom Weingeist wird es in geringer Menge mit schön rother Farbe gelöst. Die Lösung wird beim jedesmaligen Erwärmen Pomeranzen-gelb. Auch in Aether ist es in geringer Menge mit rother Farbe löslich. Es röthet feuchtes Lakmuspapier. *Preisser* fand es zusammengesetzt aus:

				Gefunden.
26 At.	Kohlenstoff	156	70,59	70,50
9 ,,	Wasserstoff	9	4,06	4,08
7 ,,	Sauerstoff	56	25,35	25,42
		221	100,00	100,00.

§. 864. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Bei der trockenen Destillation liefert das Carthameïn saures Wasser, brenzliches Oel, aber wenig Gas; als Rückstand bleibt Kohle.

2) Wird das Carthameïn längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes und der Luft ausgesetzt, so wird es gelb und besteht dann aus: $C_{24}\ H_7\ O_7$.

1 At. Carthameïn	$C_{26}\ H_9\ O_7$	=	Gelber Farbstoff	$C_{24}\ H_7\ O_7$
+ Sauerstoff	O_6		2 At. Kohlensäure	$C_2\ \ O_4$
			2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
	$C_{26}\ H_9\ O_{13}$			$C_{26}\ H_9\ O_{13}$.

Das Carthameïn verbindet sich mit den *Alkalien* zu Farblosen Salzen. Die *Natron-Verbindung* krystallisirt in Seiden-artigen glänzenden Nadeln. Organische Säuren fällen das Carthameïn mit glänzend Rosen-rother Farbe.

§. 865. *Safflorgelb.* Wird die wässrige *gelbe* Lösung, welche bei der Darstellung des Carthamins (s. dieses) erhalten wird, abgedampft, so bleibt eine harte, dunkelgelbe Masse, welche sich leicht in Wasser löst, bald in Fäulniss übergeht, und mit *Schwefelsäure, Salpetersäure* und *Citronensäure* braune und gelbe, in Alkalien lösliche Niederschläge bildet. *Bleizucker* erzeugt einen Pomeranzen-gelben, *Chlorzinn* einen gelben und *schwefelsaures Kupferoxyd* einen Oliven-grünen Niederschlag. Durch Behandlung mit Chromsäure und Superoxyden färbt sich der Farbstoff nicht roth. Wird die trockene gelbe Masse mit Aether behandelt, und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bleibt eine pulverige, gelbe Substanz zurück, ohne Spur von Krystallisation (*Preisser*).

Carmin und Carmeïn.

Carmin: $N\ C_{32}\ H_{26}\ O_{18}$ (?).
Carmeïn: $N\ C_{32}\ H_{26}\ O_{20}$.

Pelletier: Annal. de chimie et de physiq. 51; 182, und Pogg. Annal. 29; 103.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 150.

§. 866. *Carmin* (farbloses Carmin). *Vorkommen und Darstellung.* Der Carmin findet sich in verschiedenen Coccusarten, namentlich in der Cochenille (Coccus Cacti). Dieselben werden so lange mit Aether behandelt, bis kein Fett mehr gelöst wird, und dann mit Wasser ausgekocht. Aus der wässrigen Lösung wird der Farbstoff durch Bleioxydhydrat gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zersetzt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt das

Carmin in gelben Nadeln, welche durch Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Papier gereinigt werden.

§. 867. *Eigenschaften.* Das Carmin krystallisirt in Farblosen Nadeln; es besitzt einen ekelhaften, sehr widrigen Geschmack, löst sich in Wasser und Weingeist leichter als in Aether.

§. 868. *Zersetzungen und Verbindungen.* Die wässrige, Farblose Carminlösung färbt sich an der Luft nur langsam roth; wird sie aber gekocht, so färbt sie sich sehr lebhaft, und während des Verdunstens scheidet sich das Carmeïn in Purpur-rothen Flocken ab. Wird die Farb-lose Lösung in einer Retorte mit *doppelt chromsaurem Kali* erhitzt, so färbt sie sich roth, und bald darauf bildet sich ein rother Niederschlag, welcher aus Chromoxyd und Carmeïn besteht. Wird dieser Niederschlag mit reinem Kali behandelt, so bleibt grünes Chromoxyd zurück.

Unter dem Einfluss der *Mineralsäuren*, besonders der *Salpetersäure*, färbt sich das Carmin sehr schnell roth, und löst sich in denselben. Die *Alkalien* färben es augenblicklich mehr oder weniger dunkelroth-violett, während sich der Farbstoff grösstentheils absetzt. *Essigsaures Bleioxyd* gibt einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft nach und nach dunkelblauviolett wird. Bei der trockenen Destillation entweichen ammoniakalische Produkte *(Preisser)*.

§. 869. *Carmeïn* (rothes Carmin, Coccusroth) $N\ C_{32}\ H_{26}\ O_{20}$. *Bildung und Darstellung.* Es bildet sich durch Oxydation des Carmins und findet sich sich schon in diesem Zustande in der Cochenille. *Pelletier* und *Caventou* geben zu seiner Darstellung folgende Vorschrift: Die durch Aether vom Fett befreite Cochenille wird so lange mit Weingeist von 0,82 spez. Gewicht ausgekocht, als derselbe noch gefärbt wird. Die weingeistigen Lösungen werden vermischt, der Weingeist grösstentheils abdestillirt, und der Rückstand in einem offenen Gefässe der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt ein krystallinischer, aus Carmeïn, Fett und thierischer Materie bestehender Rückstand, welcher mit kaltem Weingeist behandelt wird, wobei ein brauner, Extract-artiger Rückstand bleibt. Aus der weingeistigen Lösung wird das Carmeïn durch Vermischen mit dem gleichen Volumen Aether gefällt.

§. 870. *Eigenschaften.* Das Carmeïn besitzt eine Purpurrothe Farbe, welche sich an der Luft nicht verändert. In Wasser ist es löslich, und schon eine kleine Menge ist hinreichend, dasselbe intensiv zu färben. Auch im Weingeist ist es löslich, aber um so schwieriger, je Wasser-freier derselbe

ist. Von Aether, fetten und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgenommen. Es schmilzt bei 50⁰. *Pelletier* fand es zusammengesetzt aus:

				Gefunden.	
1	At.	Stickstoff	3,57	3,56	C = 6,13.
32	„	Kohlenstoff	49,43	49,33	
26	„	Wasserstoff	6,65	6,66	
20	„	Sauerstoff	40,55	40,45	
			100,00	100,00.	

§. 871. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Das Carmeïn ist nicht flüchtig.

2) *Salpetersäure* zersetzt das Carmeïn unter Bildung kleiner Krystalle, welche Kalkwasser nicht trüben. *Chlor* zerstört schnell die rothe Farbe, und verwandelt sie in Gelb. *Jod* wirkt ebenso, nur schwächer. *Concentrirte Mineralsäuren*, namentlich Schwefelsäure, verkohlen den Farbstoff. Verdünnte Säuren verwandeln die rothe Farbe in eine rothgelbe; wird die Säure gesättigt, so erscheint die frühere Farbe wieder. Die wässrige Lösung des reinen Carmeïns wird durch Säuren nicht gefällt, und der rothe Niederschlag, welcher entsteht, wenn das Decoct der Cochenille mit Säure behandelt wird, enthält ausser dem Farbstoff noch eine thierische Substanz. *Doppelt weinsaures* und *kleesaures Kali* färben das Carmeïn Scharlach-roth. *Chlorwasserstoffsäure* verwandelt es nach und nach in eine gelbe bittere Substanz.

3) Die *Alkalien* färben das Carmeïn violett. Wird die alkalische Lösung der Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff absorbirt, und in demselben Verhältniss der Farbstoff zerstört; es bleibt zuletzt eine gelbe Flüssigkeit. Auch beim Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb. *Baryt-* und *Strontianwasser* bewirken ebenfalls eine violette Färbung, aber keinen Niederschlag. *Kalkwasser* bewirkt eine violette Färbung. *Alaunerdehydrat* entfärbt schnell die wässrige und weingeistige Lösung des Carmeïns. Wird das Ganze gekocht, so nimmt der Niederschlag eine violette Farbe an. *Alaun* färbt die Carmeïnlösung Purpurroth, bewirkt aber keinen Niederschlag. *Essigsaures Bleioxyd* gibt einen violetten, in Essigsäure löslichen Niederschlag. *Einfach Chlorzinn* bringt einen dunkelrothen Niederschlag hervor, welcher an der Luft nach und nach heller roth wird. *Eisensalze* bewirken eine braune, und *Kupfersalze* eine violette Färbung ohne Niederschlag. Mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entsteht eine violette und mit *Oxyd* eine Scharlach-rothe Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd reagirt nicht auf die Lösung des Carmeïns. *Chlorgold* zerstört den Farbstoff gänzlich. *Gerbstoff* bewirkt keinen Niederschlag.

Mit dem rothen Farbstoff der Cochenille kommt der von Coccus Ilicis (Kermes) ganz überein. Auch der Farbstoff von Coccus Ficus oder Laccae, von Coccus polonicus ist nicht davon verschieden. Coccus polonicus enthält jedoch sehr viel Fett, welches durch Auspressen zum Theil entfernt werden kann.

Hämatoxylin und Hämateïn.

Hämatoxylin: $C_{40}\ H_{17}\ O_{15}$.
Hämateïn: $C_{40}\ H_{14}\ O_{15}$.

Chevreul: Annal. de chimie et de physiq. 83; 53.
Teschemacher: Pogg. Annal. 12; 526.
Erdmann: Erdm. und March. Journal 26; 183.

§. 872. *Hämatoxylin* (Hämatin, *Chevreul*) $C_{40}\ H_{17}\ O_{15}$ *). *Vorkommen.* Das Hämatoxylin findet sich im Campechenholz

*) Das Hämatoxylin krystallisirt aus der kochenden wässrigen Lösung in einem verschlossenen Gefässe mit 3 At. und bei gewöhnlicher Temperatur mit 8 At. Wasser. Das bei 100—120⁰ getrocknete ist Wasser-frei. *Erdmann* analysirte sowohl das Wasser-freie, als die Hydrate.

				Wasser-frei.				
40 At. C	240	63,66	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17
17 „ H	17	4,50	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70
15 „ O	120	31,84	32,16	31,68	31,59	31,66	32,13
	377	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

				I. Hydrat.	
C_{40}	240	59,41	59,67	59,78	59,70
H_{20}	20	4,95	5,07	4,97	4,70
O_{18}	144	35,64	36,26	35,25	35,60
	404	100,00	100,00	100,00	100,00.

$C_{40}\ H_{17}\ O_{15} + 3$ aq.

			II. Hydrat.
C_{40}	240	53,75	53,78
H_{25}	25	5,55	5,78
O_{23}	184	41,00	40,44
	449	100,00	100,00.

$C_{40}\ H_{17}\ O_{15} + 8$ aq.

(Blauholz), welches von Haematoxylon Campechianum, einem in Amerika einheimischen Baume, gewonnen wird. Der Farbstoff wurde zuerst von *Chevreul* und in neuester Zeit von *Erdmann* rein dargestellt und genau untersucht.

§. 873. *Darstellung.* Das Hämatoxylin wird am besten nach der Methode von *Erdmann* dargestellt: Das im Handel vorkommende Blauholzextract, welches durch Auskochen des Campechenholzes mit Wasser und Abdampfen erhalten wird, wird gepulvert, und, um das Zusammenbacken zu verhindern, mit Quarzsand gemengt. Das Gemenge wird mit dem 6—8fachen Volumen Aether unter öfterm Umschütteln einige Tage zusammengestellt, und von der klaren, braungelben, ätherischen Lösung der Aether grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser vermischt, und in einer leicht bedeckten Schaale der freiwilligen Verdunstung überlassen (ohne Zusatz von Wasser trocknet die Flüssigkeit zu einer Gummi-artigen Masse ein). Nach einigen Tagen krystallisirt das Hämatoxylin und wird durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Löschpapier von der braungelben Mutterlauge befreit (aus 2 Pfd. Blauholzextract, welche mit 10 Pfd. Aether extrahirt wurden, erhielt *Erdmann* 4 Unzen Hämatoxylin).

Chevreul behandelt das Blauholzextract mit Weingeist; die Lösung wird der freiwilligen Verdunstung überlassen; die erhaltenen Krystalle werden durch Waschen mit kaltem Weingeist von der beigemengten braunen Mutterlauge befreit.

§. 874. *Eigenschaften.* Das Hämatoxylin krystallisirt in rechtwinkligen Säulen, die entweder zum zwei- und eingliedrigen oder zum viergliedrigen System gehören. Die Krystalle entsprechen der Formel: $C_{40}\ H_{17}\ O_{15} + 8\ aq$. Die Farbe derselben wechselt, je nach der Grösse, vom blassen Strohgelb bis zum Honiggelb, ohne alle Beimischung von Roth; zerrieben geben sie ein weisses oder sehr blassgelbes Pulver. Sie sind durchsichtig, meistens stark glänzend, und oft einige Linien lang; sie verwittern leicht und verlieren im Luft-leeren Raume, oder in trockener Luft über Schwefelsäure, nach und nach den grössten Theil ihres Wassers. Werden die Krystalle schnell auf 100° erhitzt, so schmelzen sie im Krystallwasser, und verlieren dasselbe bei dieser Temperatur vollständig. Das Hämatoxylin besitzt einen intensiven, lang anhaltenden, Süssholz-artigen Geschmack, ohne Beimischung von bitter oder zusammenziehend. In kaltem Wasser ist es nur wenig mit blass Stroh-gelber Farbe löslich (nach *Chevreul* bedarf es 1000 Theilen Wasser zur Lösung). In kochendem Wasser löst es sich leicht auf, und krystallisirt

nach dem Erkalten zum Theil heraus. Erkaltet die concentrirte kochende Lösung in einer verschlossenen Flasche, so scheiden sich einige Zeit nach dem vollständigen Erkalten hellgelbe, zu harten Krusten vereinigte, körnige Krystalle von unbestimmter Form aus, welche aus C_{40} H_{17} O_{15} + 3 aq. bestehen. Diese Krystalle verwittern nicht, und verlieren selbst über Schwefelsäure kein Wasser *(Erdmann)*. In Weingeist und Aether ist das Hämatoxylin mit röthlich-gelber Farbe löslich.

§. 875. *Zersetzungen*. 1) Bei der trockenen Destillation hinterlässt es viel Kohle. Wird das krystallisirte Hämatoxylin (C_{40} H_{17} O_{15} + 8 aq.) in einem verschlossenen Glase dem *Sonnenlichte* ausgesetzt, so färbt es sich an der dem Lichte zugekehrten Seite röthlich; noch viel empfindlicher gegen das Licht sind die Krystalle, welche nur 3 At. Wasser enthalten; dieselben nehmen schon bei gewöhnlichem Tageslicht eine blasse Fleischfarbe an, und im direkten Sonnenlichte erfolgt die Veränderung in wenigen Minuten; die Zusammensetzung des Hämatoxylins scheint unverändert zu bleiben. Eine wässrige Lösung wird im Sonnenlichte nicht geröthet, sie färbt sich aber dunkler gelb *(Erdmann)*.

2) *Sehr verdünnte Salpetersäure* röthet die Hämatoxylinlösung; *concentrirte* zerstört dieselbe unter heftigem Aufbrausen und Bildung von Kleesäure. *Chromsäure* löst das Hämatoxylin unter heftigem Aufbrausen zu einer braunen Flüssigkeit auf. Wird *Chlor* in seine Lösung geleitet, so färbt sich dieselbe gelblichbraun, und während des Abdampfens setzen sich dunkelbraune und schwarze Häute ab, welche sich in Kali und Ammoniak lösen, und aus den Lösungen durch Säuren nicht niedergeschlagen werden. Wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so bewirkt schwefelsaures Kupferoxyd einen braunen, schleimigen Niederschlag *(Erdmann)*.

3) *Verdünnte Schwefelsäure* löst das Hämatoxylin mit gelbrother Farbe auf; aus der Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird, krystallisirt dasselbe unverändert heraus, mit Hinterlassung einer rothgefärbten Mutterlauge. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es in der Kälte mit braungelber Farbe gelöst. Wird die Lösung nach kurzer Zeit mit Wasser verdünnt, so verhält sie sich wie eine reine Hämatoxylinlösung; bleibt sie aber längere Zeit besonders in der Wärme stehen, so gibt sie nach dem Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Beim Erhitzen des Hämatoxylins mit concentrirter Säure bildet sich eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, aber in reinem Wasser mit blauer

Farbe lösliche Substanz. *Salzsäure* färbt das Hämatoxylin Purpur-roth; beim Abdampfen scheidet es sich unverändert aus (*Erdmann*). *Schweflige Säure* und *Kohlensäure* färben die Lösung blassgelb; *Boraxsäure* blassroth, *Phosphorsäure* und *phosphorige Säure* blass rothgelb; *arsenige Säure* ist ohne Wirkung (*Chevreul*).

4) Aeusserst empfindlich ist die Reaction des *reinen und kohlensauren Ammoniaks* auf das Hämatoxylin bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff oder Luft; schon die geringste Spur ertheilt der Lösung eine rothe Farbe. *Erdmann* hält das Hämatoxylin für das empfindlichste Reagenz auf Ammoniak, eine Spur desselben in der Luft reagirt schon auf die genannte Weise. Bei vollständig abgehaltener Luft krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung das Hämatoxylin unverändert heraus. Bei Zutritt der Luft wird die Lösung zuerst Purpur-roth, und Essigsäure erzeugt in derselben noch keinen Niederschlag. Wird die Purpur-farbige Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird sie entfärbt und gibt nach dem Verdunsten Farb-lose Krystalle von Hämatoxylin. Bei längerer Einwirkung der Luft wird die Lösung immer tiefer roth und zuletzt undurchsichtig Kirschroth; Essigsäure bewirkt dann einen voluminösen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, und wird der Lösung von Zeit zu Zeit das verdunstete Ammoniak vorsichtig ersetzt, so scheiden sich violett-schwarze Körner von *Hämateïn-Ammoniak* aus (*Erdmann*).

$$\begin{array}{lll} & 1 \text{ At. Hämatoxylin} & C_{40}\,H_{17}\,O_{15} \\ + & 3 \;\text{,, Sauerstoff} & \underline{\qquad\qquad O_3} \\ & & C_{40}\,H_{17}\,O_{18}. \end{array} = \left\{ \begin{array}{lll} 1 \text{ At. Hämateïn} & C_{40}\,H_{14}\,O_{15} \\ 3 \;\text{,, Wasser} & \underline{\qquad H_3\,O_3} \\ & C_{40}\,H_{17}\,O_{18}. \end{array} \right.$$

Kali färbt die Hämatoxylinlösung bei Zutritt der Luft, unter Absorption von Sauerstoff, sogleich Veilchen-blau; die Farbe wird dann zuerst an den Rändern des Gefässes Purpur-roth, dann braunroth und zuletzt schmutzig-braun. Bei völlig abgehaltener Luft erleidet die alkalische, gelb gefärbte Lösung keine Farbenänderung. Kohlensäure scheint bei der Oxydation nicht gebildet zu werden. In der braunen Lösung erzeugen Säuren keinen Niederschlag; wird dieselbe mit Essigsäure übersättigt, so gibt schwefelsaures Kupferoxyd einen schleimigen, braunen Niederschlag. *Barytwasser* gibt in der Lösung des Hämatoxylins im Luft-freien Wasser im ersten Augenblick einen weissen oder blassblauen Niederschlag, der an der Luft schnell dunkelblau und später braunroth wird. Wird der braunrothe Körper mit Schwefelsäure zersetzt, so entsteht ohne Entwicklung von

Kohlensäure, eine rothe Lösung. *Kohlensaures Kali* verhält sich wie reines Kali, nur ist seine Wirkung schwächer (*Erdmann*).

§. 876. *Verbindungen.* Die Hydrate der *Erden*, ferner die von *Antimonoxyd*, *Zinkoxyd*, *Wismuthoxyd*, *Nickeloxyd*, *Eisenoxyd* und *Kupferoxyd* schlagen das Hämatoxylin vollständig aus seiner Lösung nieder und bilden beim Zutritt der Luft Purpurfarbene und blaue Verbindungen. *Chlorbaryum* gibt nach einiger Zeit einen rothen, *Eisenalaun* einen geringen, schwarz-violetten und *Chlorzinn* einen Rosen-rothen Niederschlag. *Alaun* bewirkt eine hellrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. *Bleioxyd* färbt sich in der Lösung des Hämatoxylins erst blau und bei längerem Stehen, unter Reduction des Bleies, grau. *Essigsaures Bleioxyd*, sowohl neutrales, als basisches, gibt einen vollkommen weissen Niederschlag, der sich an der Luft unter Absorption des Sauerstoffs schnell blau färbt, und getrocknet dunkelblau erscheint. *Schwefelsaures* und *essigsaures Kupferoxyd* geben schmutzig grünlichgraue Niederschläge, die sich an der Luft schön dunkelblau färben; die getrockneten Niederschläge sind Bronze-farbig und metallisch glänzend. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* erleidet nur eine unvollständige Reduction. *Quecksilberoxyd* wird beim Erwärmen mit der Hämatoxylin-Lösung schwarz; *Sublimat* bleibt unverändert; *Chlorgold* wird nach und nach reducirt, *Chlorplatin* erleidet keine Zersetzung. *Salpetersaures Silberoxyd* wird fast augenblicklich reducirt; die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an; die gelbe Flüssigkeit wird durch Ammoniak nicht wieder roth und trocknet nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes zu einer gelbbraunen, nicht krystallinischen Masse ein (*Erdmann*).

§. 877. *Hämateïn* $C_{40} H_{28} O_{15} + HO$. *Bildung und Darstellung.* Das Hämateïn bildet sich aus dem Hämatoxylin auf die in §. 875. 4 angegebene Weise. 20 bis 25 Gramm Hämatoxylin werden in einer Porzelanschaale unter beständigem Umrühren mit so viel wässrigem Ammoniak übergossen, als nöthig ist zur Lösung. (So lange ein grosser Ueberschuss von Hämatoxylin vorhanden ist, kann die Lösung durch Erwärmen unterstützt werden.) Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit so viel Ammoniak zugesetzt, dass die Flüssigkeit stets darnach riecht (zu viel Ammoniak darf nicht angewandt werden, indem sonst kein Hämateïn-Ammoniak erhalten wird). Nach einigen Tagen bilden sich bei richtigem Zusatz von Ammoniak körnige Krystalle von Hämateïn-Ammoniak; dieselben werden, nachdem sie mit kaltem Wasser

abgewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit sind, in Wasser gelöst, und aus der Lösung das Hämateïn durch Essigsäure gefällt.

§. 878. *Eigenschaften.* Im frisch gefällten Zustande erscheint das Hämateïn als ein aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe. Getrocknet ist es dunkelgrün, metallisch glänzend und in dünnen Schichten roth durchscheinend; sein Strichpulver ist rothbraun, ähnlich dem des Rotheisensteins. Es löst sich langsam in kaltem und leichter in siedendem Wasser; nach dem Erkalten der heissen Lösung scheidet sich nichts aus. Wird die gelbbraune, heiss bereitete Lösung schnell abgedampft, so erscheinen auf der Oberfläche metallisch glänzende, schmutzig grüne Blättchen von Hämateïn, die beim Umrühren untersinken und durch Neue ersetzt werden. Die auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung gibt nach dem Erkalten entweder krystallinische Körner, oder sie erstarrt zu einer Gallert-artigen Masse von rothbrauner Farbe, in der sich beim Zerrühren mit Wasser kleine, glimmernde, krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, Unter dem Microscop erscheinen dieselben als durchsichtige, abgerundete und über einander gehäufte Schuppen von röthlicher Farbe. Die weingeistige Lösung hat eine rothbraune und die ätherische eine Bernstein-gelbe Farbe. *Erdmann* fand das bei 120° getrocknete Hämateïn zusammengesetzt aus:

				gefunden.		
40 At. Kohlenstoff	240	62,66	62,799	62,93	62,23
15 „ Wasserstoff	15	3,91	4,135	4,18	4,18
16 „ Sauerstoff	128	33,43	33,066	32,89	33,59
	383	100,00	100,000	100,00	100,00.

In Verbindung mit Basen verliert es 1 At. Wasser. Seine Formel ist daher:

$$C_{40} H_{14} O_{15} + H O.$$

§. 879. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Beim Glühen zersetzt sich das Hämateïn und hinterlässt eine glänzende Kohle.

2) In *Salpetersäure* löst sich das Hämateïn anfangs mit Purpur-rother Farbe, die aber bald in gelb übergeht. In *Salzsäure* und *verdünnter Schwefelsäure* löst es sich mit rother Farbe; die Lösungen werden durch Verdünnen mit Wasser gelb. In *concentrirter Schwefelsäure* ist es mit brauner Farbe löslich; durch Zusatz mit Wasser wird der grösste Theil als braunes Pulver gefällt. Auch in *Essigsäure* ist es in geringer Menge löslich.

3) *Schwefelwasserstoff* verbindet sich mit dem aufgelösten Hämateïn zu einer Farb-losen Verbindung; wird die Farb-lose

Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so entweicht der Schwefelwasserstoff, und das Hämateïn scheidet sich unverändert aus. Wird dasselbe mit Wasser, *Zink* und Schwefelsäure zusammengebracht, so löst es sich mit hellbrauner Farbe auf; durch Zusatz von Alkali entsteht ein reichlicher, fast weisser Niederschlag, der sich an der Luft dunkel-violett färbt.

§. 880. *Hämateïn-Ammoniak.* Das auf die oben angegebene Weise dargestellte Hämateïn-Ammoniak wird zwischen Papier ausgepresst, und unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein violett-schwarzes, körniges Pulver, welches aus microscopischen, violetten, vierseitigen Prismen besteht. Im getrockneten Zustande verliert es selbst im Luft-leeren Raume kein Ammoniak. In Wasser ist es mit intensiver Purpurfarbe und in Weingeist mit braunrother Farbe löslich; die weingeistige Lösung wird beim Vermischen mit Wasser Purpur-roth. Wird die wässrige Lösung an der Luft verdunstet, so entweicht das Ammoniak vollständig; auch beim Erhitzen wird es unter Entwicklung von Ammoniak und Wasser zersetzt. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung fand *Erdmann* zusammengesetzt aus:

					Gefunden.		
40 At.	Kohlenstoff	240	56,29	56,15	56,51	56,51
22 „	Wasserstoff	22	5,12	5,29	5,22	4,91
17 „	Sauerstoff	136	31,92	31,84		
2 „	Stickstoff	28	6,67	6,72		
		426	100,00	100,00.		

$2\ (N\ H_4\ O) + C_{40}\ H_{14}\ O_{15}$.

Die im Luft-leeren Raume bei 100° getrocknete Verbindung gab:
C 62,70 H 4,37 und 2 At. N.

Kali löst das Hämateïn-Ammoniak unter Entwicklung von Ammoniak mit blauer Farbe auf. Dasselbe gibt mit *essigsaurem Bleioxyd* einen dunkelblauen, mit *Chlorbaryum* einen dunkel Purpur-rothen, sich an der Luft schmutzig braun färbenden, mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* einen blau-violetten, mit *schwefelsaurem Zinkoxyd* einen schmutzig braun-violetten, mit *salpetersaurem Wismuthoxyd* einen prachtvoll violetten, mit *Eisenalaun* einen schwarzen und mit *einfach Chloreisen* einen violetten Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* wird sogleich und *salpetersaures Quecksilberoxydul* nach einiger Zeit reducirt.

Hämateïn-Bleioxyd. Sowohl Blei- als Kupfersalze geben mit einer Lösung von Hämateïn, auch bei Anwesenheit von Essigsäure, sogleich blaue Niederschläge. Wird zu neutralem,

essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von neutralem Hämateïn-Ammoniak gesetzt, so reagirt die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sauer. Wird die Bleiverbindung mit Wasser ausgewaschen, so wird sie fortwährend durch Einwirkung der Luft verändert. *)

Farbstoffe des Krapps.

Kuhlmann: Annal. de chimie et de physiq. 24; 225, und *Dingler's* polytechnisches Journal 13; 224, und 27; 205.
Robiquet und *Colin:* Journal de pharmac. 12; 407. *Dingler's* polytechnisches Journal 24; 350, und 27, 200.
Zenneck: Pogg. Annal. 13; 261.
Gaultier de Glaubry und *Persoz:* ibid. 43; 381.
Runge: Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen 1825; 2, und im Auszug: *Erdm.* Journal 5; 362.
Berzelius: Lehrbuch 7; 125.

§. 881. *Vorkommen.* Unter *Krapp* wird die Wurzel von Rubia tinctorum (Färberröthe), einer perennirenden Pflanze des Orients verstanden, welche daselbst und in mehreren Ländern Europa's, namentlich im südlichen Frankreich, in der Gegend von Avignon, im Elsass, in Holland, in Rheinbayern, Schlesien etc., wegen ihrer Anwendung in der Färberei angebaut wird. Die 3—6jährigen Wurzeln werden gereinigt, dann getrocknet und hierauf durch Klopfen von den kleinen Wurzelfasern und den Wurzelschaalen befreit (der Abfall ist der Mullkrapp oder die Krappkleie). Der beste Krapp ist der levantische, bekannt unter dem Namen Lizzari oder Alizari; er besteht aus höchstens 21 Linien starken Wurzeln und kommt im Handel ohne alle Zubereitung vor; die Wurzeln sind Aussen braun und im Innern dunkel Orangen-farbig. In Frankreich, Holland etc. werden die gereinigten und getrockneten Wurzeln, ehe sie in den Handel kommen, mehr oder weniger fein gemahlen. Die Krappwurzel ist ein äusserst wichtiges Farbmaterial und war desshalb der Gegenstand vielfacher Untersuchungen; mit derselben beschäftigten sich am gründlichsten *Kuhlmann*, *Robiquet* und *Colin*; *Gaultier de Glaubry* und *Persoz* und vorzüglich *Runge*.

*) Die nur schwach ausgewaschene Bleiverbindung enthält 50,78 % Bleioxyd und für Hämatin in 100 Theilen: C 63,71 H 3,68 und C 63,9 H 3,64 = C_{40} H_{14} O_{15}. Die Analyse des längere Zeit ausgewaschenen Niederschlags gab 43,60; 46,70; und 51,0 % Bleioxyd und für das Hämateïn C 64,03 H 3,44; C 63,27 H 8,51; C 61,8 H 3,4.

Die Resultate dieser Chemiker sind jedoch nicht übereinstimmend, was nach *Berzelius* daher rührt, dass im Krapp verschiedene Farbstoffe vorhanden sind, welche von den verschiedenen Chemikern zum Theil nur unvollständig geschieden wurden, sie daher gewöhnlich mit gemengten Stoffen ihre Untersuchungen angestellt haben.

Nach *Runge*, dessen Versuche im Allgemeinen von *Berzelius* bestätigt wurden, enthält die Krappwurzel fünf verschiedene Farbstoffe, als: *Krapppurpur*, *Krapproth*, *Krapporange*, *Krappgelb*, *Krappbraun* und zwei Farb-lose Säuren: *Krappsäure* und *Rubiaceensäure*.

Es ist wahrscheinlich, dass die verschiedenen Farbstoffe nicht schon ursprünglich in der Wurzel vorkommen, sondern dass mehrere erst durch Einwirkung der Luft auf ein und dieselbe (?) Grundverbindung gebildet werden. So ist die frische Wurzel nicht roth sondern gelb, und die rothe Farbe erscheint erst, wenn dieselbe der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. In dieser Beziehung sind jedoch noch keine Untersuchungen angestellt worden.

§. 882. *Krapppurpur. Darstellung.* Die Krappwurzel wird bei 15—20° mit Wasser ausgelaugt, und der Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von Alaun mehrmals ausgekocht, und jedesmal heiss filtrirt. Beim Erkalten fällt eine rothbraune Substanz nieder, die grösstentheils aus Krapproth besteht. Die klare rothe Alaunlösung wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch der Krapppurpur gefällt wird. Der Niederschlag, welcher sich erst nach einigen Tagen vollständig abscheidet, wird zur Entfernung der Thonerde mit Salzsäure ausgekocht und dann mit Weingeist ausgezogen. Der Weingeist wird abdestillirt und aus dem Rückstande durch freiwilliges Verdunsten der Krapppurpur als krystallinisches Pulver gewonnen. Derselbe scheidet sich nach abermaligem Auflösen in kochendem Wasser bis zur Sättigung nach dem Erkalten in reinem Zustande ab.

§. 883. *Eigenschaften.* Der Krapppurpur erscheint als ein schönes Pomeranzen-rothes, lockeres, krystallinisches Pulver, welches leichter in kochendem, als in kaltem Wasser mit dunkler Rosa-Farbe löslich ist. Die Auflösung in Weingeist und Aether besitzt eine hochrothe Farbe. Der Krapppurpur schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelbraunen zähen Flüssigkeit, und sublimirt bei stärkerm Erhitzen in rothen Dämpfen, welche sich theils zu einer zähen Masse verdichten, theils in Gestalt eines rothen Pulvers anlegen; ein grosser Theil wird jedoch zersetzt. *Säuren* färben den Krapppurpur gelb; verdünnte Säuren lösen

ihn beim Kochen auf; nach dem Erkalten scheidet er sich wieder in Orange-gefärbten Flocken ab. Von *Alkalien* wird er mit hochrother Farbe aufgenommen, und wird eine Lösung von Krapppurpur mit *Kreide* gekocht, so wird er durch dieselbe vollständig der Lösung entzogen.

§. 884. *Krapproth. Darstellung.* Der Niederschlag, welcher sich aus der kochenden Alaunlösung (s. Krapppurpur) absetzt, ist ein Gemenge von Krapppurpur, Krapproth und Alaunerde. Derselbe wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann in Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird mit einer concentrirten Alaunlösung bis zum Kochen erhitzt, wodurch das Krapproth gefällt wird, während der Purpur gelöst bleibt. Diese Operation wird so oft wiederholt, als die Alaunlösung noch gefärbt erscheint. Das Krapproth wird in Aether gelöst, und durch Verdunstung der Lösung in reinem Zustande gewonnen.

§. 885. *Eigenschaften.* Das Krapproth erscheint als ein braungelbes, krystallinisches Pulver, welches sich in kochendem Wasser mit dunkelgelber Farbe löst und sich nach dem Erkalten grösstentheils wieder in Orange-gelben Flocken ausscheidet. Von Weingeist und Aether wird es mit rothgelber Farbe gelöst. Das Krapproth sublimirt beim Erhitzen in Dämpfen, welche sich zu glänzenden, Orange-gefärbten Nadeln verdichten. *Säuren* färben es gelb; *Ammoniak* löst es mit Purpur-rother und reines *Kali* mit Veilchen-blauer Farbe auf. Wird das Krapproth mit Wasser und Kreide gekocht, so entsteht eine dunkel Purpurrothe, und mit Kalkhydrat eine Veilchen-blaue Lösung.

§. 886. *Krapporange. Darstellung.* Die Wurzeln werden mit kaltem Wasser abgewaschen und dann einigemal mit acht Theilen Wasser 16 Stunden lang bei 15 ^{0} macerirt, und die erhaltenen Infusa durch Mousselin filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Krapporange in kleinen Krystallen ab. Dieselben werden gesammelt, getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. Während des Erkaltens scheidet sich das Krapporange ab, welches so lange mit kaltem Weingeist abgewaschen wird, als dieser durch Schwefelsäure noch roth gefärbt wird.

§. 887. *Eigenschaften.* Das Krapporange stellt ein gelbes Pulver dar, welches sich aus der kochenden, wässrigen, gelbgefärbten Lösung nach dem Erkalten zum Theil in gelben Flocken ausscheidet. Auch aus der kochenden weingeistigen, hochgelben Lösung fällt es theilweise nach dem Erkalten nieder, wodurch es besonders vom Krapproth verschieden ist; am leichtesten löst es sich in Aether. Es schmilzt in höherer Temperatur und

sublimirt in gelben Dämpfen mit Hinterlassung von etwas Kohle. Von reinem *Kali* wird es mit dunkler Rosa-Farbe und von *Ammoniak* mit rothbrauner Farbe gelöst. Es verbindet sich wie der Krapppurpur mit der Kreide.

Diese drei Farbstoffen ertheilen, je nachdem sie einzeln oder gemeinschaftlich in verschiedenen Verhältnissen zum Färben benutzt werden, den mit Krapp gefärbten Zeugen die mannigfachen Nuancen. Von diesen Farbstoffen ist das Krapproth in technischer Beziehung der wichtigste, weil er die rothe Farbe des Türkischroth bedingt.

§. 888. *Krappgelb* (Xanthin, *Kuhlmann*). *Darstellung und Eigenschaften.* Das kalte Infusum der Krappwurzeln wird mit einem gleichen Volumen Kalkwasser vermischt. Der dunkelrothe Niederschlag, welcher ausser Krappgelb noch die übrigen Farbstoffe enthält, wird mit Essigsäure behandelt, wodurch Kalk und Krappgelb gelöst werden; die übrigen Farbstoffe, welche sich ebenfalls aber nur in sehr geringer Menge lösen, werden durch wollenes, mit Alaun gebeiztes Zeug ausgefällt. Die Lösung wird hierauf verdunstet, und der Rückstand in Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung vermischt, der gebildete Scharlach-rothe Niederschlag wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung wird das reine Krappgelb in Gestalt einer in Wasser löslichen, gelben, Extract-ähnlichen Masse gewonnen.

§. 889. *Krappbraun.* Das Krappbraun ist eine in Wasser und Weingeist unlösliche, schwarze, trockene, zum Färben nicht anwendbare Masse, welche sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder gefällt wird. *Krappsäure* ist eine Farb-lose, nicht näher beschriebene Säure. Die *Rubiaceensäure* ist Farb-los; sie wird durch Erhitzen mit Salzsäure in eine Substanz verwandelt, welche sich in der Salzsäure mit blauer Farbe löst.

Alizarin und Purpurin.

Nach den Untersuchungen von *Robiquet* und *Colin* enthält der Krapp zwei rothe Farbstoffe: das *Alizarin* und *Purpurin*. Das Alizarin ist grösstentheils Krapproth, enthält aber noch etwas Krapppurpur und Krapporange. Das Purpurin ist der Krapppurpur *Runge's*.

§. 890. *Alizarin. Robiquet* und *Colin* haben verschiedene Methoden zur Darstellung des Alizarins gegeben. Krapp wird mit kaltem Wasser 10 Minuten lang eingeweicht, und dann schnell durch Leinwand gepresst. Die durchgelaufene braunrothe Flüssigkeit gerinnt zu einer zitternden Masse. Dieselbe wird durch gelindes Drücken zwischen

Leinwand ausgepresst und der Rückstand entweder der Sublimation unterworfen, oder mit kochendem Weingeist behandelt, welcher das Alizarin löst. Die weingeistige Flüssigkeit wird bis auf $^1/_5$ abdestillirt, und der Rückstand mit einer grossen Menge stark verdünnter Schwefelsäure übergossen. Es bildet sich ein Niederschlag, welcher durch Auswaschen mit Wasser vollständig von der Schwefelsäure befreit wird. Er wird hierauf getrocknet und in einer Glasröhre bei mässiger, aber lang anhaltender Hitze sublimirt. Dasselbe bildet Gold-gelbe, glänzende Nadeln, welche je nach der Temperatur, bei welcher die Sublimation stattgefunden, eine rothe Farbe zeigen. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; leichter löst es sich in kochendem, sowie in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Säuren niedergeschlagen. *Alkalien* lösen es mit schöner, violett-rother Farbe.

Wird ein Theil Krapp mit $^2/_3$ Theil concentrirter Schwefelsäure vermischt einige Tage stehen gelassen, so bildet sich eine schwarze Masse (Krappkohle). Wird dieselbe mit Wasser vollständig ausgelaugt und der Rückstand mit Weingeist behandelt, so löst sich das Alizarin mit rother Farbe auf. *Robiquet* fand das Alizarin zusammengesetzt aus:

C 71,069 H 3,764 O 25,140.

Wird nach *Kuhlmann* der Krapp mit sehr vielem kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand mit Weingeist erschöpft und dann der Weingeist abdestillirt, so lässt sich durch Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure etc. ebenfalls Krapproth gewinnen, welches aber zugleich noch Krapppurpur und Krapporange enthält.

§. 891. *Purpurin. Robiquet* und *Colin* erhalten das Purpurin auf folgende Weise: Die mit kaltem Wasser 10 Minuten lang behandelten und hierauf ausgepressten Krappwurzeln werden getrocknet mit Aether digerirt, welcher das Purpurin löst. Durch Sublimation wird es in Krystallen gewonnen. Seine Lösung in Weingeist und Aether ist dunkelroth; in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit rother Farbe; ebenso in Alaunlösung; Eigenschaften, die dem Krapppurpur eigenthümlich sind.

§. 892. Die Farbstoffe des Krapps besitzen die Eigenschaft, sich in Eiweiss, welches mit Wasser verdünnt ist, zu lösen. Wird die Lösung durch Erhitzen coagulirt, so bleibt der Farbstoff mit dem Eiweiss verbunden und die Flüssigkeit ist nur gelb gefärbt; wird die Lösung mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium vermischt, so fällt phosphorsaurer Kalk zu Boden, welcher den ganzen Farbstoffgehalt und etwas Eiweiss aufgenommen hat. *Urin*, selbst frischer, entzieht der Wurzel das Krapproth; *Milch* färbt sich, mit der Wurzel zusammengebracht, gelb, und es scheidet sich auf derselben rother coagulirter Käsestoff aus; dagegen gibt eine Leimlösung mit den Farbstoffen des Krapps keinen Niederschlag. Wird der Nahrung der Thiere etwas Krapp beigemischt, so färben sich nach einiger Zeit ihre Knochen durch die ganze Masse dunkelroth; der Urin ist rothgelb und auf

Zusatz von Ammoniak entsteht ein rother Niederschlag von phosphorsaurem Kalk. Wird mit der Krapp-Fütterung aufgehört, so verschwindet nach einiger Zeit die rothe Farbe der Knochen wieder. Das *Krapproth* gehört zu den beständigsten organischen Farbstoffen.

Santalin und Santaleïn.

Pelletier: Pogg. Annal. 29; 103.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 145.

§. 893. *Santalin. Vorkommen und Darstellung.* Das *Santalin* findet sich im Sandelholz, welches von Pterocarpus santalinus kommt. Um es zu erhalten, wird das Holz mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung, nachdem sie auf $^2/_3$ verdunstet, mit Bleioxydhydrat digerirt, der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Luft-leeren Raume verdunstet.

§. 894. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Santalin erscheint als weisses krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft schnell roth färbt. Durch *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* wird es augenblicklich roth gefärbt. *Essigsäure*, *Salpetersäure*, *Chlorwasserstoffsäure* und *chwefelsäure* lösen es im verdünnten Zustande mit rother Farbe auf. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Wird die Lösung längere Zeit bei Zutritt der Luft gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten rothes Santaleïn ab, welches aus mikroskopischen, lebhaft rothen Nadeln besteht. Das Santalin ist nicht flüchtig *(Preisser)*.

§. 895. *Santaleïn.* $C_{16}\ H_8\ O_3$ (?) $=$ C 75,03 H 6,37 O 18,60. *Darstellung.* Das Santaleïn kann sowohl durch Weingeist als durch verdünntes Ammoniak dem Sandelholz entzogen werden. Im erstern Falle wird das weingeistige Infusum abgedampft; im letztern wird aus der ammoniakalischen Lösung das Santaleïn durch eine Säure niedergeschlagen. Am reinsten wird es ohne Zweifel erhalten durch Oxydation des Santalins (s. d.).

§. 896. *Eigenschaften und Verbindungen.* Das Santaleïn besitzt eine dunkelrothe Farbe; es ist Geschmak- und Geruch-los, im Wasser unlöslich, löst sich aber im Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung ist im concentrirten Zustande dunkelroth; im verdünnten gelb. Aether löst das Santaleïn erst nach einiger Zeit mit gelber Farbe auf. Wird die ätherische Lösung im Luft-leeren Raum verdunstet, so bleibt ein schwach gefärbter Rückstand; wird hingegen die Verdunstung bei Zutritt der Luft vorgenommen, so bleibt rothes Santaleïn zurück. Demnach

scheint der Aether den Farbstoff zu reduciren. Auch in der *Essigsäure* ist das Santaleïn leicht löslich; *flüchtige* Oele nehmen es ebenfalls, aber nur in geringer Menge auf.

Die weingeistige Lösung des Santaleïns gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxyd* einen dunkel-violetten, mit *Bleisalzen* einen hellvioletten, mit *Zinnlösung* einen Purpur-farbigen, mit *Sublimat* einen Scharlach-rothen und mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen braun-rothen Niederschlag. Aus all diesen Niederschlägen zieht kochender Weingeist einen Theil Farbstoff aus.

Der gleiche Farbstoff findet sich nach *Preisser* und *Girardin* in dem sogenannten *Barwood*- oder *Camwood*-Holz, welches nach *Afzelius* vom Baphia nitida, eines in Afrika wachsenden Baumes, stammt. Das Holz soll 23 Prozent Santaleïn enthalten, während im Sandelholz nur 16 Prozent vorkommen.

§. 897. *Arecaroth* findet sich in den Früchten von Areca Catechu. Es ist braunroth, Geruch- und Geschmack-los, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether, löst sich aber in kochendem Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten, aus denen es durch Säuren gefällt wird. Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure (*Morin*, Journal de Pharmac. 8; 455).

Aurin. In dem Bois de Sable findet sich nach *Chevreul* ein Goldfarbiger und ein rother Farbstoff, welche beide krystallisiren.

Chicaroth. Ein Farbstoff, welcher von Bignonia Chica *Humb.* gewonnen wird. Die Blätter werden mit Wasser ausgekocht. Nach einigen Tagen fällt der Farbstoff Pulver-förmig nieder. Derselbe wird feucht in Kuchen geformt in den Handel gebracht. — Zinnober-roth, ohne Geschmack, wird beim Reiben Metall-glänzend. Zersetzt sich bei der trocknen Destillation ohne Bildung Stickstoff-haltiger Produkte. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Weingeist mit rother Farbe; es löst sich ferner in *kohlensauren* und *reinen Alkalien*. *Salpetersäure* und *Chlor* zerstören dasselbe (*Boussingault*, Magaz. f. Pharm. 10; 49).

§. 898. *Draconin.* Man sehe im zweiten Band: Harze. Das Draconin, welches von Pterocarpus Draco und santalinus, Calamus Rotang kommt, hat viele Eigenschaften gemeinschaftlich mit dem Santaleïn.

Hypericin. Johanniskrautroth. Findet sich in den Blüthen und den Früchten von Hypericum perforatum, und kann durch Behandlung derselben mit Weingeist erhalten werden. Eine dunkelrothe, glänzende, weiche, leicht schmelzbare, Wachs-ähnliche Substanz. Sie besitzt einen schwach aromatischen Geruch und Geschmack, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen und in der Wärme auch in fetten Oelen. Die concentrirte *alkalische* Lösung besitzt eine rothe und die verdünnte eine grüne Farbe. Das Hypericin gibt mit den *alkalischen Erden* und den *schweren Metalloxyden* meistens gelbe unlösliche Verbindungen (*Buchner*).

Kermesbeerenroth. Der rothe Saft der Beeren von Phytolacca

decandra wird durch *Säuren* hochroth, durch *Alkalien* violett und dann gelb gefärbt; er gibt mit *Alaun* einen rothen, mit *Chlorzinn* einen violetten und mit *Eisenvitriol* einen schmutzig violetten Niederschlag. (*Braconnot,* Annal. de chimie et de physiq. 62; 81.)

§. 899. *Erytrophyll* *) (Blattroth, Beerenroth). *Berzelius* beobachtete, dass alle Bäume und Sträucher, deren Laub sich im Herbste roth färbt, rothe Früchte tragen, z. B. Sorbus aucuparia, Prunus Cerasus, Ribes grossularia var. rubra etc. *Berzelius* hat den rothen Farbstoff vom Laub des Kirschbaums und der rothen Johannisbeeren untersucht. Die Blätter werden mit Weingeist ausgezogen und der rothgefärbte Auszug abdestillirt. Der rothe Rückstand wird mit Wasser vermischt und vom gefärbten Harz und Fett abfiltrirt. Das Filtrat wird so lange mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, als der grüne Niederschlag schnell eine braune Farbe annimmt. Bleibt der Niederschlag grün, so wird abfiltrirt und die Lösung vollständig mit Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und zur Trockniss abgedampft. — Das Blattroth ist ein Extract-artiger, in Wasser und Weingeist leicht löslicher, rother Farbstoff. An der Luft wird derselbe sehr leicht zersetzt und in einen im Wasser schwer löslichen braunen Körper verwandelt. Es verbindet sich mit *allen Salzbasen* zu schönen Gras-grünen Verbindungen. Werden daher die rothen Blätter mit alkalischen Flüssigkeiten übergossen, so entsteht eine grüne Lösung; Säuren stellen die rothe Farbe wieder her (ein grünes Blatt wird durch Säure nicht roth). Ist ein *Alkali* oder eine *alkalische Erde* mit Blattroth gesättigt, so verwandelt es sich im Laufe einiger Stunden, und noch schneller in der Wärme, in denselben braunrothen Stoff, welcher auch ohne Alkali bei Zutritt der Luft gebildet wird. Dieser Körper ist viel beständiger, als das Blattroth. Eine Lösung von Blattroth in *Weingeist* lässt sich selbst in halbgefüllten Flaschen mehrere Monate lang unverändert aufbewahren.

---

*) Es ist bekannt, dass im Herbste das Laub vieler Bäume eine schöne rothe Farbe annimmt, während das von andern eine gelbe Farbe erhält, was besonders bei den Waldbäumen der Fall ist, bei welchen die schönsten Uebergänge von Grün in Roth und Gelb zu beobachten sind. *Macaire-Prinsep* leitet die grüne, gelbe und rothe Farbe der Blätter von einem einzigen Farbstoff ab, der durch Einwirkung von chemisch wirkenden Stoffen aus einer Farbe in die andere übergehen kann (Annal. de chimie et de phys. 38; 415). *L. Gmelin* hat aber gezeigt, dass Blattgrün weder durch Säuren gelb, noch Blattgelb durch Säuren grün gefärbt wird (d. Handbuch 2; 633), was auch von *Berzelius* bestätigt wurde (Pogg. Annal. 42; 423). *Berzelius* nennt den rothen Farbstoff der Blätter Erytrophyll (von ἐρυθρὸς, roth, und φύλλον, Laub) und den gelben Xanthophyll (ξανθὸς, gelb). Das Beerenroth kommt nach *Berzelius* mit dem Blattroth überein. Auch hat *Berzelius* bewiesen, dass die Ansicht: die rothe Farbe der Blätter rühre von durch Säuren roth gefärbtem Blau her, wenigstens nicht allgemein richtig ist.

Um aus dem Safte der *rothen Beeren* den Farbstoff zu gewinnen, wird zuerst die Citronensäure durch kohlensauren Kalk und dann die Aepfelsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Zuletzt wird der Farbstoff durch Bleiessig gefällt, der grüne ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und im leeren Raume die Farblösung verdunstet. Er wird am besten in seiner weingeistigen Lösung aufbewahrt.

Berberin.

$N\ C_{33}\ H_{18}\ O_{12}$ bei 100⁰ getrocknet.

Atomgewicht: H = 1 . 326. O = 100 . 4075.

100 Theile: N 4,29 C 61,16 H 5,44 O 29,11.

Gefunden: N 4,03 C 61,23 H 5,49 O 29,25.

Buchner und Herberger: Buchner's Repertor. 26; 1.

§. 900. *Vorkommen und Darstellung.* Das Berberin findet sich in der Wurzel von Berberis vulgaris; es wurde von *Buchner* und *Herberger* zuerst rein dargestellt und genau untersucht. Nach *Ed. Solly* enthalten die indischen Berberisarten ebenso viel Berberin wie die deutschen. Es wird auf folgende Weise erhalten: Die geschnittenen Wurzeln werden einigemal mit kochendem Wasser infundirt, und die Infusionen verdunstet. Das erhaltene Extract wird so oft mit 82prozentigem Weingeist behandelt, bis er keinen bittern Geschmack mehr annimmt. Von den vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten wird der Weingeist grösstentheils abdestillirt, und der Rückstand 24 Stunden lang an einem kalten Orte stehen gelassen. Die Krystalle von Berberin, welche sich während der Zeit bilden, werden von der Mutterlauge befreit, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, und dann in kochendem Wasser bis zur Sättigung gelöst. Während des Erkaltens scheidet sich das Berberin aus, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt wird. Die frische Wurzel liefert 1,3 % Berberin.

§. 901. *Eigenschaften.* Das Berberin erscheint als ein lockeres, schön hellgelbes, aus feinen Seiden-glänzenden Nadeln bestehendes Pulver. Es ist Geruch-los, und besitzt einen starken, sehr lange anhaltenden bittern Geschmack. In heissem Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich, aber 500 Theile kaltes Wasser von 12⁰ lösen nur 1 Theil auf. Die verdünnte Lösung besitzt eine gelbe und die concentrirte eine gelbbraune Farbe, und beide zeigen weder eine saure noch basische Reaction. 250 Theile kalter Weingeist nehmen 1 Theil Berberin auf;

in kochendem ist es leichter löslich. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleum ist es unlöslich. Von Lavendelöl, Terpentinöl und fetten Oelen wird es in der Wärme aufgenommen.

§. 902. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Wird das Berberin auf 100° erhitzt, so färbt es sich röthlich, erlangt aber beim Erkalten wieder seine gelbe Farbe. Bei 130° schmilzt es und bläht sich auf; bei 160° bis 200° entwickelt es den Geruch nach angebranntem Horn, und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Bei der trockenen Destillation wird eine gelbe, Ammoniak-haltige Flüssigkeit erhalten.

2) *Salpetersäure* löst das Berberin unter heftiger Entwicklung von rothen Dämpfen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf. Wird dieselbe erwärmt, so wird sie Farb-los und enthält dann Kleesäure. Wird das Berberin mit etwas trockenem *Chlorgas* zusammengebracht, so färbt es sich Blut-roth und wird in Wasser löslich. Wird Chlorgas in die Lösung des Berberins geleitet, so entsteht ein brauner, in Wasser und reinen Alkalien löslicher Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt eine blassbraune Farbe an, und aus der alkalischen Lösung erfolgt durch eine Säure wieder ein Fällung. Weingeist löst den Niederschlag nur theilweise auf. *Brom* und *Jod* reagiren nicht auf das Berberin.

3) *Schwefelsäure* löst das Berberin unter Zersetzung mit Olivengrüner Farbe auf. Wird die Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein brauner Körper ab; derselbe ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber in kaustischem Kali, woraus er durch Säuren wieder geschieden wird. *Phosphorsäure* und *Chlorwasserstoffsäure* äussern keine Reaction auf das Berberin. *Essigsäure*, *Traubensäure*, *Weinsäure*, *Citronensäure* und *Kleesäure* lösen das Berberin auf. Werden die Lösungen verdunstet, so scheidet sich das Berberin unverändert wieder aus. *Galläpfelgerbstoff* schlägt das Berberin mit brauner Farbe nieder.

4) Gegen die *Salzbasen* verhält sich das Berberin wie eine Säure. Die Verbindungen mit denselben besitzen im Allgemeinen eine braune Farbe, und Säuren scheiden das Berberin wieder unverändert aus. Die Verbindungen des Berberins mit *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* krystallisiren in kleinen braun-rothen Krystallen. *Barytwasser* gibt einen gelben, flockigen Niederschlag. *Kalkwasser* erzeugt in der Lösung des Berberins keine Fällung. Wird die Lösung des Berberins in warmem Wasser mit Auflösungen von *Metallsalzen* zusammengebracht, so bilden sich Niederschläge, welche aus Metalloxyd und Berberin bestehen. *Quecksilberoxyd-* und *oxydulsalze*, *Zinnoxyd-* und *oxydulsalze*, *Silber-*, *Antimon-*, *Kobalt-* und *Mangansalze* bewirken gelbe,

Kupfer- und *Nickelsalze* grüne, *Chloreisen*, *Chlorgold*, *Chlorplatin* und *salpetersaures Wismuthoxyd* Pomeranzen-gelbe Niederschläge. *Bleioxyd-*, *Zinkoxyd-* und *Eisenoxydsalze* bringen keine Fällung hervor.

Die bei 100⁰ getrocknete Verbindung von *Berberim* mit *Silberoxyd* besteht aus 74,02 Berberin und 25,98 Silberoxyd oder aus gleichen Atomen.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Berberins zu mehreren *Haloidsalzen*. Wird zu einer warmen Lösung des Berberins in Wasser eine Lösung von *Brom-* oder *Jodkalium* gesetzt, so entsteht ein voluminöser, hellgelber Niederschlag. *Cyankalium* bewirkt einen roth-gelben, in Wasser löslichen und *Cyaneisenkalium* einen gelb-grünen Niederschlag, welcher sich in Kali löst und mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau hervorbringt. *Schwefelkalium* bewirkt eine käsige, gelb-braune, und *Schwefelcyankalium* eine hellgelbe Fällung. *Chlorkalium* bewirkt keinen Niederschlag.

Das Berberin lässt sich ohne Beizmittel als Farbstoff auf Leinen, Baumwolle, Wolle und Seide befestigen. Durch Beizen mit Zinn wird die Farbe schöner und beständiger.

Chelidoxanthin.

Probst: Annal. der Pharmaz. 29; 128.

§. 903. *Vorkommen und Darstellung.* Das Chelidoxanthin ist in der Wurzel von Chelidonium majus von *Probst* entdeckt worden. Die Wurzeln werden zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, und dann wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Die wässrigen Auszüge werden so lange mit Bleizuckerlösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Zu der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird abermals Bleizuckerlösung gesetzt, und in dieselbe dann Schwefelwasserstoff geleitet, wo sich mit dem Schwefelblei zugleich das Chelidoxanthin niederschlägt. Dieser Niederschlag wird so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als dasselbe noch gefärbt wird, dann mit Wasser ausgekocht, und die heiss filtrirte gelbe Lösung zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Ammoniak und hierauf mit Aether ausgezogen, und dann in Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, und der Rückstand abermals mit verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak und zuletzt mit Aether abgewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung langsam verdunstet.

§. 904. *Eigenschaften.* Das Chelidoxanthin krystallisirt nur schwierig in zu Krusten vereinten, gelben, kurzen Nadeln. Es ist leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich; auch löst es sich in Wasser-

haltigem Aether in grösserer Menge als in Wasser-freiem; in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind ausserordentlich bitter und intensiv gelb gefärbt (1 Theil Chelidoxanthin färbt 1000 Theile Wasser noch stark gelb). *Säuren* und *Alkalien* verändern die Farbe nicht. *Concentrirte Schwefelsäure* löst es ohne Gasentwicklung mit gelbbrauner Farbe auf. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so erscheint sie hell und klar. *Ammoniak* färbt die Lösung dunkel. *Kali* bewirkt keine Veränderung. Die wässrige Lösung gibt mit *Gerbstoff* einen Niederschlag.

Chrysophan.

Chrysophansäure. Rhabarbarin, Rhaburbarsäure, Rhein, Parietin.

C_{10} H_4 O_3.
Atomgewicht: H = 1 . 88. O = 100 . 1100.
100 Theile: C 68,18 H 4,54 O 26,28 *).

Geiger: Annal. der Pharmaz. 8; 47, und 9; 91.
Brandes: ibid. 9; 85.
Dulk: Archiv für Pharmaz. 17; 245.
Brandes und Leber: ibid. 17; 42.
Thomson: Erdm. und March. Journal 33; 216.
Rochleder und Heldt: Annal. der Pharmaz. 48; 12.
Schlossberger und Daepping: ibid. 50; 196.

§. 905. *Vorkommen.* Die Rhabarberwurzel (von Rheum palmatum, compactum, undulatum etc.) ist ein sehr geschätztes Heilmittel, und war desshalb der Gegenstand sehr vieler Untersuchungen, die alle in der Absicht unternommen wurden, den wirksamen

---

*) Das Chrysophan von Lichen parietinus wurde von *Rochleder und Heldt* und das der Rhabarber von *Schlossberger und Doepping* analysirt. Sie fanden die bei 100° getrocknete Substanz zusammengesetzt aus:

	Rochleder und Heldt.		*Schlossberger und Doepping.*	
Kohlenstoff	68,45	68,65	68,69	
Wasserstoff	4,56	4,59	4,24	C = 6,13.
Sauerstoff	26,99	26,76	27,07	
	100,00	100,00	100,00.	

Thomson gibt für das Chrysophan die Formel: C_{40} H_{16} O_{12}. Durch Behandlung mit Weingeist soll es in C_{40} H_{16} O_{16} übergehen. Er stellt daher folgende Reihe auf:

Chrysophan	C_{40} H_{16} O_{12}.
Parietin	C_{40} H_{16} O_{14}.
Oxydirtes Parietin	C_{40} H_{16} O_{16}.

Bestandtheil derselben zu isoliren. Einige suchten denselben in einem Bitterstoff *(Pfaff)*, andere in einer organischen Basis *(Ridolfi)*. *Runge* glaubte die medizinische Wirkung der Rhabarber in einer besondern Säure, *Brandes*, *Geiger* und *Dulk* in dem Farbstoffe derselben, den sie Rhabarbarin und Rheïn nannten, und *Peretti* und *Henry* hauptsächlich in den Harzen gefunden zu haben. Später untersuchten *Schlossberger* und *Doepping* die Rhabarber, und sie erhielten das interessante Resultat, dass das Rheïn identisch ist mit dem Farbstoff, den bereits *Rochleder* und *Heldt* in der Flechte: Lichen parietinus L. gefunden und *Chrysophansäure* genannt hatten. *Schlossberger* und *Doepping* entdeckten in der Rhabarber noch 3 gefärbte, Harz-ähnliche Stoffe, nämlich: *Aporetin*, *Phaeoretin* und *Erythroretin* nebst Extractiven-Substanzen, und suchen die Wirksamkeit der Rhabarber nicht in einem Stoffe, sondern in dem Zusammenwirken der Harze, des Farbstoffs, der Extract-artigen Materien, und wohl auch in dem Gerbstoff und der Gallussäure *). Man sehe auch *Rumicin*.

§. 906. *Darstellung*. 1) *Aus Lichen parietinus:* Die Flechte wird einige Zeit mit einer weingeistigen Kalilösung stehen gelassen, und dann die roth gefärbte Flüssigkeit durch Leinen geseiht. Dieselbe wird mit Essigsäure neutralisirt, wodurch das Chrysophan in gelben, voluminösen Flocken gefällt wird. Dieselben werden, nach vollständigem Auswaschen mit Wasser, abermals in einer weingeistigen Kalilösung gelöst, und durch Essigsäure präcipitirt. Der gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wird in einer kleinen Menge kochendem Weingeist gelöst, und die heiss filtrirte Lösung langsam erkalten gelassen, wobei sich das Chrysophan grösstentheils in Krystallen ausscheidet. Das Chrysophan kann den Flechten auch durch Aether entzogen werden *(Rochleder* und *Heldt)*.

2) Aus der *Rhabarberwurzel*. a. Das weingeistige Rhabarber-Extract wird zuerst mit Wasser ausgezogen, dann getrocknet und in so wenig als möglich 80prozentigem Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird mit Aether so lange vermischt, als noch ein Niederschlag von *Aporetin* und *Phaeoretin* entsteht, und von der von demselben getrennten klaren ätherischen Lösung der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird vollständig

*) Die Rhabarberwurzel wurde von *Hornemann*, *Herberger*, *Brandes* und *Henry* analysirt. Die Angaben weichen aber sehr von einander ab. Ausser den oben genannten Stoffen enthält sie noch Zucker, Pektin und Kalksalze in reichlicher Menge.

getrocknet, und wieder in wenig Weingeist gelöst, die Lösung dann mit Aether, so lange noch ein Niederschlag entsteht, vermischt, von der ätherischen Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand vollkommen ausgetrocknet. Derselbe wird sodann vollständig mit Aether erschöpft, in welchem sich das Chrysophan und das *Erythroretin* löst, und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung in einer bedeckten Schaale überlassen. Das Chrysophan scheidet sich zuerst in Krystallen aus, während das Erythroretin in der Mutterlauge bleibt. Das Chrysophan wird durch Umkrystallisiren gereinigt (*Schlossberger* und *Doepping*). Es kann der Rhabarberwurzel nicht durch eine weingeistige Ammoniak- oder Kalilösung entzogen werden.

b. Nach *Brandes* werden die gestossenen Wurzeln mit Aether ausgezogen, der Aether grösstentheils abdestillirt, und der Rückstand längere Zeit stehen gelassen. Es scheiden sich kleine, braungelbe Krystallkörner ab, welche durch Pressen von der Mutterlauge befreit, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden.

c. *Geigers* Methode beruht auf der Unzerstörbarkeit des Chrysophans durch Salpetersäure. Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, und von dem Auszug der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand wird, mit Salpetersäure vermischt, mehrere Monate lang stehen gelassen. Hierauf wird die Masse mit so viel Wasser vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; derselbe wird mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann getrocknet und mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit frisch gefälltem Bleioxyd geschüttelt, und dann durch freiwillige Verdunstung das Chrysophan in Krystallen erhalten. Wird der Rückstand von der ätherischen Lösung nochmals mit Salpetersäure behandelt, so lässt sich durch Aether bei gleicher Behandlung noch eine neue Quantität Chrysophan gewinnen.

§. 907. *Eigenschaften.* Das aus Lichen parietinus erhaltene Chrysophan erscheint in Stern-förmig gruppirten, Gold-gelben, metallisch glänzenden Nadeln, welche bei 100° getrocknet eine Filz-artige, Bronze-gelbe, Gold-glänzende Masse darstellt, ähnlich dem krystallisirten Jodblei. Das aus der Rhabarber erhaltene stellt meistens körnige Zusammenhäufungen dar von schön und rein gelber Farbe. Es ist Geschmack- und Geruch-los, in Weingeist und Aether ziemlich schwierig mit rothgelber Farbe löslich. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich und auch in kochendem löst es sich nur in geringer Menge auf; es ist ferner schwer löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren. (Nach *Geiger* nimmt es durch Liegen an der Luft einen ange-

nehmen aromatischen Geruch an, und besitzt nach längerem Verweilen im Munde einen schwach bittern Geschmack; es bedarf zur Lösung 380 Theile Weingeist und 280 Theile Aether. Die Lösungen schmecken bitter und röthen Lakmus. Es löst sich ferner in Terpentinöl und Baumöl.)

§. 908. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Das Chrysophan sublimirt grösstentheils unverändert und condensirt sich zu Goldgelben Nadeln; ein Theil aber wird stets zersetzt.

2) In *concentrirter Salpetersäure* ist das Chrysophan mit dunkelgelber Farbe in der Kälte ohne Zersetzung löslich, durch Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder unverändert aus. Beim Erhitzen aber verwandelt es sich in eine rothe Substanz, welche sich in Ammoniak mit prachtvoll violett-rother Farbe löst, die durch Zusatz von Essigsäure nicht verändert wird. Durch Kochen mit Kalilauge wird sie unter Entwicklung von Ammoniak in einen im Wasser unlöslichen, violetten Körper verwandelt. Verdünnte Salpetersäure äussert auch in der Wärme keine zersetzende Wirkung. In *concentrirter Schwefelsäure* ist das Chrysophan mit schön rother Farbe löslich, und fällt aus der Lösung beim Vermischen mit Wasser in gelben Flocken unverändert nieder.

3) Alle *alkalischen Flüssigkeiten* lösen das Chrysophan mit schöner violett-rother Farbe in grosser Menge auf. Die Lösung in *Kalilauge* kann bis zur Trockniss abgedampft werden, ohne dass eine Zersetzung beobachtet wird; bei einem gewissen Concentrationsgrade scheidet sich die in concentrirter Kalilauge unlösliche chemische Verbindung von Chrysophan mit Kali in blauen, ins Violette spielenden Flocken aus, welche sich in Wasser und Weingeist mit rother Farbe lösen. Wird die Verbindung des Chrysophans mit *Ammoniak* längere Zeit mit Wasser gekocht, so scheidet sich das Chrysophan wieder unverändert aus. Mit *Baryt* gibt es eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche aber schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Wird das Chrysophan mit Barytwasser gekocht, so erhält man rothe, in Wasser zu Boden sinkende Flocken, welche an der Luft bald gelb werden. *Alaunlösung* gibt mit Chrysophankali einen schönen, Amant-rothen Niederschlag; *Zinnlösung* fällt violette Flocken, welche durch Waschen mit Wasser ihre Farbe verlieren. Wird eine weingeistige Lösung von Chrysophan mit *Bleiessig* vermischt, so scheidet sich ein weissliches Pulver ab. Wird dasselbe mit Wasser gekocht, so verschwindet es, aber gleich darauf bildet sich ein prachtvoll Carmin-rother, gelatinöser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher durch

Waschen mit Weingeist zersetzt wird. Derselbe schrumpft beim Trocknen stark zusammen, und stellt zerrieben ein Zinnoberrothes Pulver dar. Im feuchten Zustande wird es durch die Kohlensäure der Luft zum Theil zersetzt. Diese Verbindung enthält nach *Rochleder* und *Heldt* 56,73 bis 59,32 % Bleioxyd. Die Verbindung des Chrysophans mit Kupferoxyd besitzt eine blaue Farbe.

Ausser Chrysophan enthält das Lichen parietinus noch eine in Weingeist lösliche, unkrystallinische, klebrige Substanz, die nach dem Verdunsten des Weingeistes als Firniss-artiger Ueberzug zurückbleibt, und ebenfalls Theil an der gelben Farbe der Flechte hat (*Rochleder* und *Heldt*).

§. 909. *Rumicin.* In der Wurzel von Rumex patientia ist ein Stoff enthalten, welcher nach *Geiger's* Versuchen (Annal. der Pharmaz. 9; 304) fast ganz mit dem Chrysophan übereinkommt, und auf gleiche Weise gewonnen werden kann.

Riegel (Jahrbuch für praktische Pharmaz. 4; 72) hat aus der Wurzel von Rumex obtusifolius (Radix Lapathi) einen Farbstoff dargestellt, welcher in den meisten Eigenschaften mit dem *Chrysophan* übereinkommt. Die gröblich zerstossenen Wurzeln werden so lange mit Aether extrahirt, bis derselbe nichts mehr auflöst, und von der ätherischen Tinctur der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Rückstande das Rumicin aus; dasselbe wird zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und zur weitern Reinigung in kochendem Weingeist von 75 % gelöst. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Rumicin in kleinen, körnigen, Warzen-förmig zusammengehäuften Krystallen aus. Es besitzt eine schön hochgelbe Farbe, färbt den Speichel gelb, besitzt einen eigenthümlichen, schwach reizenden Geruch, und einen schwach bitterlichen Geschmack. Es bedarf 500 Theile kaltes und ungefähr 300 Theile kochendes Wasser zur Lösung; 410 Theile 75prozentiger und 100 Theile absoluter Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil auf; in Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff etc. ist das Rumicin nur in geringer Menge löslich. Sämmtliche Lösungen besitzen eine mehr oder weniger gelbe Farbe, welche durch Ammoniak in Hellroth bis in tief Purpur-roth übergeführt wird.

Beim vorsichtigen Erhitzen scheint sich das Rumicin unverändert zu verflüchtigen. Wird es in einem Platinlöffel erhitzt, so schmilzt es sogleich zu einer dunklen, rothbraunen Flüssigkeit, und entwickelt anfangs schöne gelbgefärbte, später weisse Dämpfe von eigenthümlichem Geruch, während eine aufgequollene Kohle zurückbleibt, die ohne Rückstand verbrennt. *Salpetersäure* wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Rumicin. Beim Erwärmen wird es mit rother Farbe, die bald in gelb übergeht, gelöst. Aus der Lösung scheidet Wasser das Rumicin unverändert aus. *Schwefelsäure* löst dasselbe mit dunkelrother

Farbe, und durch Wasser wird es wieder unzersetzt gefällt. Beim Erwärmen wird die Lösung blau und beim Kochen schwarz.

1 Theil Rumicin in 30,000 Theilen Wasser gelöst, gibt mit reinem *Kali* noch eine schwach gelbe Färbung; bei 5000facher Verdünnung ist dieselbe schön blassroth. *Ammoniak* erzeugt bei 50,000facher Verdünnung noch eine schwach röthliche Färbung. Im concentrirten Zustande sind die alkalischen Lösungen des Rumicins dunkel Purpur-roth und Blut-roth. Bei Anwendung von *kohlensauren Alkalien* sind die Erscheinungen die gleichen, nur schwächer. Die Lösung des Rumicins in reinem Kali oder Ammoniak gibt mit *Chlorcalcium*, *Chlorbaryum*, *basisch und neutralem essigsaurem Bleioxyd* röthlich-gelbe Niederschläge. *Kalkwasser* löst das Rumicin dunkelroth, und nach einiger Zeit scheiden sich dunkelrothe Flocken aus. Die *wässrige Lösung* des Rumicins gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxydul*, *Bleizucker* und *salpetersaurem Silberoxyd* nur nach Zusatz von Kali verschieden gefärbte Niederschläge. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Bleiessig* erzeugen gelb-weisse und röthliche Flocken. *Eisenchlorid* färbt die Lösung bräunlich-grün; *Chlorzinn* bringt einen blassgelben Niederschlag hervor.

§. 910. ***Rhaponticin.*** Wurde von *Hornemann* aus der Wurzel von Rheum rhaponticum erhalten. Es wird gewonnen durch Vermischen des wässrigen Extracts mit Wasser. Es scheidet sich ein gelbes Pulver aus, welches mit kaltem Wasser und Weingeist ausgewaschen, und dann in kochendem, Wasser-freiem Weingeist gelöst wird. Nach dem Erkalten und freiwilligen Verdunsten krystallisirt das Rhaponticin. Es ist gelb, Schuppen-förmig, Glas-glänzend, krystallinisch, Geruch- und Geschmack-los; löst sich wenig in Wasser und kaltem Weingeist, aber leicht in heissem Weingeist, Aether, Oelen und Alkalien. Von *concentrirter Salpetersäure* und *Schwefelsäure* wird es zerstört, und in der Wärme auch von Chlor. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *Chlorgold* und *Chlorplatin* stark gefällt. Soll Stickstoff enthalten.

§. 911. ***Aporetin.*** Der Niederschlag, welcher sich bildet, wenn die Lösung des Weingeist-Extracts der Rhabarber in Weingeist mit Aether vermischt wird (§. 906. 2), ist ein Gemenge von Aporetin und Phäoretin. Wird derselbe mit 80prozentigem Weingeist behandelt, so löst sich das Phäoretin auf, und das Aporetin bleibt zurück. Dasselbe wird in Kalilauge gelöst, und aus der Lösung durch Schwefelsäure gefällt. Nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser besitzt es im getrockneten Zustande eine schwarze, glänzende Farbe, ist leicht pulverisirbar, schwer löslich in heissem Weingeist, Aether, kaltem und heissem Wasser, löst sich aber leicht und mit brauner Farbe in Ammoniak und Kali, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech ohne zu schmelzen. *Schlossberger* und *Doepping* fanden das Aporetin zusammengesetzt aus: C 58,89 H 4,35 O 36,76 bei 100° getrocknet.

§. 912. *Phaeoretin* C_{16} H_8 O_7. Das Phaeoretin bleibt zurück, wenn die weingeistige Lösung desselben (s. Aporetin) verdunstet wird. Es ist getrocknet und zerrieben ein gelbbraunes, in Wasser und Aether sehr schwer lösliches, und in Weingeist, Essigsäure und Alkalien leicht lösliches Pulver. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Mineralsäuren mit gelber Farbe gefällt. Seine Verbindungen mit *Alkalien* sind tief rothbraun. In concentrirter *Schwefelsäure* ist es löslich und durch Wasser wieder in gelben Flocken fällbar. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es unter Entwicklung gelber Dämpfe und unter Verbreitung eines schwach Rhabarber-ähnlichen Geruchs, und hinterlässt kaum Spuren von Asche. *Schlossberger* und *Doepping* fanden es zusammengesetzt aus:

			Gefunden.		
16 At.	Kohlenstoff	60,27	58,40	59,86	59,73
8 „	Wasserstoff	4,95	4,97	5,15	5,15
7 „	Sauerstoff	34,78	36,63	34,99	35,12
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Phaeoretin-Bleioxyd wird erhalten, wenn die Ammoniakverbindung mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt wird. Es bildet sich ein violett-rother Niederschlag, welcher sich aber beim Waschen mit Wasser und Weingeist fortwährend zu verändern scheint. Bei 100° getrocknet war derselbe zusammengesetzt aus:

C 20,23 H 1,66 O 13,59 PbO 64,63.
C 20,57 H 1,54 O 13,36 PbO 64,53.

§. 913. *Erythroretin* C_{19} H_9 O_7. Das Erythroretin bleibt in der ätherischen Mutterlauge zurück, woraus sich das Chrysophan abgeschieden hat, und wird durch Verdunstung derselben erhalten (§. 906. 2). Getrocknet und zerrieben stellt es ein gelbes Pulver dar, welchem die Rhabarber grösstentheils ihre gelbe Farbe verdankt. Es besitzt einen unbedeutenden Geschmack, ist in Wasser nur in sehr geringer Menge, und im getrockneten Zustande auch in Aether und Essigsäure ziemlich schwierig, dagegen leicht in Weingeist löslich. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. In *concentrirter Schwefelsäure* ist es mit braunrother Farbe löslich, und durch Wasser wieder fällbar. Auf Platinblech erhitzt, stösst es gelbe Dämpfe aus, und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle, die fast ohne Asche verbrennt. *Schlossberger* und *Doepping* fanden das bei 100° getrocknete Erythroretin zusammengesetzt aus:

			Gefunden.	
19 At.	Kohlenstoff	63,96	63,08	62,94
9 „	Wasserstoff	4,98	5,46	5,72
7 „	Sauerstoff	31,06	31,46	31,34
		100,00	100,00	100,00.

In *Kali* und *Ammoniak* löst sich das Erythroretin mit prachtvoll Purpur-rother Farbe auf. Säuren schlagen es wieder in gelben Flocken nieder, die sich bald zusammenballen. Die ammoniakalische Lösung gibt mit *Bleizucker* einen violett-rothen Niederschlag, der beim Auswaschen durch die Kohlensäure der Luft schon unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd zersetzt wird. Der bei 100° getrocknete Bleiniederschlag besteht aus:

C 16,84 H 1,37 O 12,52 PbO 69,27.
C 16,81 H 1,34 O 12,52 PbO 69,27.

Curcumin.

Vogel: Schweigger's Journal 18; 116.
Vogel j.: Journal de pharmac. et de chimie 2; 20.

§. 914. *Vorkommen und Darstellung.* Das Curcumin findet sich in der Wurzel von Curcuma longa. Die gestossene Wurzel wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gefärbt wird. Der getrocknete Rückstand wird sodann mit heissem Weingeist von 0,80 spez. Gewicht extrahirt, und das klare, dunkel braunrothe Filtrat verdunstet. Der Rückstand wird mit heissem Aether ausgezogen, welcher das Curcumin nebst flüchtigem Oel und Spuren von Chlorcalcium löst. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Masse wird in Weingeist gelöst, und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag wird mit Aether behandelt, welcher das Curcumin löst.

§. 915. *Eigenschaften.* Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Curcumin in Geruch-losen, durchscheinenden, nicht krystallinischen Schuppen aus, welche beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. In Masse ist es Zimmt-braun, bei durchfallendem Lichte dunkelroth, schmilzt bei 40°, ist in Wasser, selbst in kochendem, wenig, aber leicht in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich. Die weingeistige Lösung gibt mit *Leim* einen Niederschlag. *Vogel* fand das Curcumin zusammengesetzt aus:

	Gefunden.			
Kohlenstoff	69,548	69,507	69,466	69,485
Wasserstoff	7,539	7,641	7,502	7,159
Sauerstoff	22,913	22,852	23,032	23,356
	100,000	100,000	100,000	100,000.

§. 916. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Im Sonnenlichte färbt sich das Curcumin nach und nach gelblich-weiss.

2) *Concentrirte Schwefel-, Salz-* und *Phosphorsäure* lösen es leicht mit Carmoisin-rother Farbe; bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe unter Absatz von hellgrünen Flocken. Von *Salpetersäure* wird es zersetzt und von *Essigsäure* ohne Farbänderung gelöst.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von Curcumin *Boraxsäure* gesetzt, so wird keine Farbveränderung beobachtet; während des Abdampfens scheidet sich eine Carmoisin-rothe Verbindung aus.

3) In *Alkalien* ist das Curcumin mit rothbrauner Farbe löslich; dieselbe Farbenänderung verursachen auch basische *Blei-* und *Uranoxydsalze.* Die *Bleiverbindung* (s. Darstellung) enthält 43,67 bis 56,33 % Bleioxyd.

Euxanthin.

Euxanthinsäure, Purreesäure (Stenhouse).

Wasserfrei: $C_{40}\ H_{16}\ O_{21}$.

Atomgewicht: H = 1 . 424. O = 100 . 5300.

100 Theile: C 56,41 H 3,77 O 39,82 *).

Stenhouse: Annal. der Pharmaz. 51; 423.

Erdmann: Erdm. und March. Journal 33; 190.

§. 917. *Vorkommen.* Das Euxanthin findet sich mit Bittererde verbunden in dem Indisch-gelb (Jaune indien), welches

*) Das Euxanthin wurde von *Erdmann* und *Stenhouse* analysirt. Ihre Resultate sind:

	Erdmann.			*Stenhouse.*		
C	56,27	56,43	56,47	55,20	55,002	55,04
H	3,99	4,06	3,87	4,42	4,414	4,45
O	39,74	39,51	39,66	40,38	40,584	40,51
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00.

Das von *Erdmann* analysirte Euxanthin war bei 130° und das von *Stenhouse* untersuchte bei 100° getrocknet. Nach *Erdmann* enthält das aus Weingeist krystallisirte 4,35 % Wasser, was beinahe 2 At. entspricht. Dasselbe scheint bei 100° nur 1 At. Wasser zu verlieren, woher die Differenzen in den analytischen Resultaten? Das aus der wässerigen Lösung der Ammoniakverbindung gefällte Euxanthin verliert beim Trocknen 11 % Wasser.

unter dem Namen *Purree* aus Indien und China in England eingeführt wird. Seine Abstammung ist noch unbekannt. Das Purree besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach Castorium, wesshalb dasselbe als ein thierisches Produkt von einigen gehalten wird, welches aus der Galle verschiedener Thiere, des Kameels, des Elephanten etc. stamme. *Stenhouse* vermuthet, dass das Purree der mit Magnesia eingedickte Saft einer unbekannten Pflanze sei.

§. 918. *Darstellung.* Nach *Erdmann* wird das Euxanthin am Besten auf folgende Weise erhalten: Das rohe Purree wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, und der schön gelbe Rückstand, welcher aus einer Verbindung von Euxanthin und Bittererde besteht, mit Salzsäure-haltigem Wasser in der Siedhitze behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Euxanthin in Krystallen aus, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus der weingeistigen Lösung durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Am reinsten wird es erhalten, wenn das krystallisirte Ammoniaksalz (dessen Darstellung s. unten) in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure vermischt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich das Euxanthin aus. (In der wässrigen Lösung, welche durch Auskochen des rohen Purrees erhalten wird, befindet sich noch Euxanthin-Bittererde gelöst. Dieselbe enthält zugleich eine schwarzbraune, in Wasser fast unlösliche, animalisch riechende Substanz.)

§. 919. *Eigenschaften.* Das Euxanthin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Seiden-glänzenden, blassgelben, langen Nadeln, ähnlich dem Berberin, und besitzt einen süsslich-bittern Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur in geringer Menge, und etwas mehr in kochendem löslich. In kochendem Weingeist löst es sich in grosser Menge auf, und nach dem Erkalten scheidet es sich wieder grösstentheils aus. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Euxanthin beim freiwilligen Verdunsten in Stern-förmig gruppirten Nadeln.

§. 920. *Zersetzungen.* Wird das Euxanthin an der Luft erhitzt, so verbrennt es mit heller Flamme. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Euxanthin, bei 160—180° sublimirt *Euxanthon,* während Kohle zurückbleibt; zugleich entweichen Wasser und Kohlensäure *(Stenhouse, Erdmann).* Das Euxanthon wird auch gebildet bei der trockenen Destillation der Euxanthin-Verbindungen mit unorganischen Basen, ferner wenn das Euxanthin in *concentrirter Schwefelsäure* gelöst, und die Lösung mit vielem Wasser verdünnt wird; das Euxanthon scheidet sich dann als gelblich-weisser Körper ab. Wird die schwefelsaure Lösung des

Euxanthins nicht mit Wasser vermischt, so scheiden sich nach einiger Zeit glänzende Krystallflitter aus, welche nach und nach das Ganze zum Gestehen bringen. Ausser Euxanthon entsteht auch eine, noch nicht untersuchte, Säure. Auch *salzsaures Gas* verwandelt das Euxanthin in der Lösung in absolutem Weingeist in Euxanthon *(Erdmann)*.

§. 921. *Verbindungen. Kali, Natron* und *Ammoniak* lösen das Euxanthin sehr leicht mit gelber Farbe auf, und bilden in Wasser leicht lösliche, in Auflösungen von kohlensauren Alkalien hingegen unlösliche Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen zu krystallisiren. Wird daher das Euxanthin in heissen concentrirten Lösungen von *kohlensaurem Kali, Natron* oder *kohlensaurem Ammoniak* gelöst, so entweicht Kohlensäure, und nach dem Erkalten scheiden sich die Euxanthin-Verbindungen in glänzenden Krystallflittern aus. Die Salze sind in Weingeist unlöslich.

Euxanthin-Ammoniak. Die auf die angegebene Weise dargestellte Ammoniak-Verbindung verliert unter der Glocke neben Schwefelsäure das anhängende kohlensaure Ammoniak vollständig. Es krystallisirt in kleinen, flachen, stark glänzenden und blassgelben Nadeln. In höherer Temperatur scheint es Ammoniak zu verlieren. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung entspricht nach *Erdmann* der Formel:

		Gefunden.	
$NH_4O, C_{40}H_{16}O + aq. =$	C 52,3	52,2	52,4
	H 4,5	4,7	4,7

Die Auflösung des neutralen Euxanthin-Ammoniaks gibt mit *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* gelblich-weisse, gelatinöse Niederschläge, die sich beim Sieden der Flüssigkeit lösen, sich nach dem Erkalten wieder Gallert-artig ausscheiden, und sich beim Auswaschen allmälig in Wasser lösen.

Euxanthin-Bittererde. Es ist der wesentliche Bestandtheil des Purree. Wird zu einer Auflösung von Chlormagnium, welche mit so viel Salmiak vermischt wird, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, eine Lösung von Euxanthin-Ammoniak und dann noch etwas reines Ammoniak gesetzt, so entsteht ein voluminöser, schleimig-gelber Niederschlag, der ganz amorph ist, und sich kurz nach der Fällung in der darüber stehenden Flüssigkeit, wenn dieselbe bis zum Sieden erhitzt wird, vollständig löst. Nach einer kurzen Zeit aber nimmt der Niederschlag eine krystallinische Form und eine Orangefarbe an, und ist dann nicht mehr löslich. Nach dem Erkalten der Lösung

scheidet sich dieselbe krystallinische Verbindung mit schön tiefgelber Farbe aus. Nach *Erdmann* besteht dieselbe aus:

			Gefunden.
40 At.	Kohlenstoff	51,57	51,83
16 „	Wasserstoff	3,43	3,49
21 „	Sauerstoff	36,12	35,80
2 „	Bittererde	8,88	8,88
		100,00	100,00.

Die Auflösung des neutralen Euxanthin-Ammoniaks gibt mit den meisten *Metallsalzen* gelbe Niederschläge, die im Allgemeinen in den Salzlösungen, in denen sie entstanden, unlöslich sind, sich aber in reinem Wasser mehr oder weniger lösen. Mit *schwefelsaurem Zink-, Nickel-* und *Manganoxydul* entstehen schwach gelbliche Niederschläge. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkt zuerst einen weissen Niederschlag, der aber bald schwarz wird. *Schwefelsaures Kupferoxyd* und *salpatersaures Silberoxyd* bringen gelbe gelatinöse Fällungen hervor. *Sublimat* erzeugt nach längerer Zeit einen gelben Niederschlag.

Euxanthin-Bleioxyd. Wird eine siedende Lösung von Euxanthin-Ammoniak mit neutralem, salpetersaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht ein schwammiger, gelber Niederschlag, welcher bei 120⁰ getrocknet nach *Erdmann* aus:

				Gefunden.
40 At.	Kohlenstoff	240	44,81	44,78
16 „	Wasserstoff	16	2,98	3,07
21 „	Sauerstoff	168	31,38	31,43
1 „	Bleioxyd	111,8	20.83	20,72
		555,8	100,00	100,00.

$PbO, C_{20} H_{16} O_{21}$.

besteht.

Die *basische Bleiverbindung* wird erhalten, wenn eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer siedenden weingeistigen Lösung von Euxanthin gesetzt wird. Es bildet sich ein Orange-gelber, etwas gelatinöser Niederschlag, welche bei 100⁰ getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

				Gefunden.
40 At.	Kohlenstoff	240	35,86	36,11
16 „	Wasserstoff	16	2,95	3,08
21 „	Sauerstoff	168	27,03	26,65
2 „	Bleioxyd	223,4	34,16	34,16
		647,4	100,00	100,00.

haltigem Aether in grösserer Menge als in Wasser-freiem; in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind ausserordentlich bitter und intensiv gelb gefärbt (1 Theil Chelidoxanthin färbt 1000 Theile Wasser noch stark gelb). *Säuren* und *Alkalien* verändern die Farbe nicht. *Concentrirte Schwefelsäure* löst es ohne Gasentwicklung mit gelbbrauner Farbe auf. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so erscheint sie hell und klar. *Ammoniak* färbt die Lösung dunkel. *Kali* bewirkt keine Veränderung. Die wässrige Lösung gibt mit *Gerbstoff* einen Niederschlag.

Chrysophan.

Chrysophansäure. Rhabarbarin, Rhabarbarsäure, Rhein, Parielin.

$C_{10} H_4 O_3$.
Atomgewicht: H = 1 . 88. O = 100 . 1100.
100 Theile: C 68,18 H 4,54 O 26,28 *).

Geiger: Annal. der Pharmaz. 8; 47, und 9; 91.
Brandes: ibid. 9; 85.
Dulk: Archiv für Pharmaz. 17; 245.
Brandes und Leber: ibid. 17; 42.
Thomson: Erdm. und March. Journal 33; 216.
Rochleder und Heldt: Annal. der Pharmaz. 48; 12.
Schlossberger und Daepping: ibid. 50; 196.

§. 905. *Vorkommen.* Die Rhabarberwurzel (von Rheum palmatum, compactum, undulatum etc.) ist ein sehr geschätztes Heilmittel, und war desshalb der Gegenstand sehr vieler Untersuchungen, die alle in der Absicht unternommen wurden, den wirksamen

*) Das Chrysophan von Lichen parietinus wurde von *Rochleder und Heldt* und das der Rhabarber von *Schlossberger und Doepping* analysirt. Sie fanden die bei 100° getrocknete Substanz zusammengesetzt aus:

	Rochleder und Heldt.		*Schlossberger und Doepping.*	
Kohlenstoff	68,45	68,65	68,69	
Wasserstoff	4,56	4,59	4,24	C = 6,13.
Sauerstoff	26,99	26,76	27,07	
	100,00	100,00	100,00.	

Thomson gibt für das Chrysophan die Formel: $C_{40} H_{16} O_{14}$. Durch Behandlung mit Weingeist soll es in $C_{40} H_{16} O_{16}$ übergehen. Er stellt daher folgende Reihe auf:

Chrysophan	$C_{40} H_{16} O_{12}$.
Parietin	$C_{40} H_{16} O_{14}$.
Oxydirtes Parietin	$C_{40} H_{16} O_{16}$.

Gentianin.

Henry und *Caventou:* Magendie Vorschrift für Bereitung neuer Arzneimittel. Leipzig, 1822; S. 72.
H. Trommsdorff: Annal. der Pharm. 21; 134.

§. 924. *Vorkommen und Darstellung.* Das Gentianin findet sich in der Wurzel von Gentiana lutea und ohne Zweifel auch in andern Gentianeen. *Henry* und *Caventou*, welche dasselbe zuerst rein darstellten, hielten es für das bittere Prinzip der Wurzeln. Nach *Trommsdorff* soll aber das reine Gentianin Geschmacklos sein, und der bittere Geschmack der Enzianwurzel von einem Harze herrühren. Die gestossenen Wurzeln werden mit Aether vollkommen erschöpft. Von der ätherischen Tinctur wird der Aether durch Destillation entfernt, der Rückstand mit 80prozentigem Weingeist behandelt und der Weingeist ebenfalls durch Destillation getrennt. Aus dem Rückstande scheidet sich das unreine Gentianin. Dasselbe wird abwechselnd mit kleinen Quantitäten kaltem Aether und Weingeist so lange gewaschen, als diese noch einen bittern Geschmack annehmen. Hierauf wird das Gentianin durch Auflösen in kochendem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt *(Trommsdorff)*. 20 Pfd. Wurzeln liefern 2 Drachmen Gentianin.

§. 925. *Eigenschaften und Verbindungen.* Das Gentianin erscheint in gelben Nadeln, besonders wenn es sublimirt ist. In kaltem Wasser ist es fast gar nicht und in kochendem auch nur in geringer Menge löslich; leichter löst es sich in Weingeist und Aether. Die Auflösung besitzt keinen bittern Geschmack und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen vollständig sublimiren. Die Auflösungen des Gentianins werden weder durch *salpetersaures Bleioxyd* noch durch *salpetersaures Silberoxyd* verändert, und gleich indifferent verhalten sich die meisten Reagentien; nur *anderthalb Chloreisen* und *Kupferoxydsalze* bewirken in der weingeistigen Lösung auffallende Reactionen. Den *Säuren* widersteht das Gentianin sehr hartnäckig; nur die stärksten Mineralsäuren zersetzen es, die schwächern hingegen befördern die Löslichkeit des Gentianins im Wasser. Obgleich dasselbe Lakmus nicht röthet, so verbindet es sich doch mit den *Alkalien* zu gelben Verbindungen, welche krystallisiren, und treibt sogar die Kohlensäure aus den Salzen aus.

Luteolin und Luteoleïn.

Waugelb.
Chevreul: Journal de chimie medic. 6; 157.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 154.

§. 926. *Luteolin. Vorkommen und Darstellung.* Das Luteolin wurde zuerst von *Chevreul* rein dargestellt; es findet sich in der Reseda luteola (Wau). Wird das Decoct des Wau's mit Bleioxydhydrat behandelt, die Bleiverbindung durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zersetzt und der Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich nach dem Erkalten der heissen Lösung das Luteolin aus.

§. 927. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Luteolin erscheint in weissen Flittern, welche einen süsslichen, hinterher schwach bittern Geschmack besitzen, sich leichter in kaltem als warmem Wasser, sowie in Weingeist und Aether lösen. Es ist flüchtig und sublimirt in Gold-gelben Nadeln, untermischt mit ungefärbten. Wird die sauer reagirende Lösung des Luteolins mit ein wenig *Chromsäure* oder *saurem chromsauren Kali* gekocht, oder wird dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so bilden sich Gold-gelbe Flitter von Luteoleïn. *Salpetersäure* färbt dasselbe dunkelgelb und beim Erwärmen entwickeln sich Dämpfe von salpetiger Säure. *Schwefelsäure* löst es mit lichtgelber Farbe auf. *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* färben die Luteolinlösung schön dunkelgelb, und nach Verlauf von 24 Stunden scheidet sich sämmtliches Luteolin als Luteoleïn ab. *Baryt*, *Strontian* und *Kalkwasser* verhalten sich ebenso. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bringt in der Luteolinlösung einen blass grünlich-gelben Niederschlag hervor, welcher an der Luft nach und nach Olivengrün wird. *Essigsaures Bleioxyd* bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft Gold-gelb wird.

§. 928. *Luteoleïn.* Das Luteoleïn erscheint in Gold-gelben Flittern und löst sich in Weingeist und Aether mit gelber Farbe auf. Von der *Salpetersäure* wird es mit Orange-Farbe und von der *concentrirten Schwefelsäure* mit gelbrother Farbe gelöst. Mit den Alkalien gibt es Gold-gelbe Verbindungen, welche an der Luft nach und nach zersetzt werden. *Essigsaures Bleioxyd*, *Alaun* und *essigsaures Kupferoxyd* erzeugen gelbe Niederschläge.

Seratula tinctoria (Scharte) und *Genista tinctoria* (Färbeginster) enthalten ähnliche Farbstoffe, wie die Reseda luteola.

Morin und Moreïn.

Chevreul: Journal de chimie medic. 6; 157.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 157.

§. 929. *Morin. Vorkommen und Darstellung.* Das Morin findet sich im Holze von Morus tinctorius (Broussonetia tinctoria, Gelbholz). Nach *Chevreul* enthält das Gelbholz ausser einem *gelben* Farbstoff öfters noch einen *weissen* (weisses Morin) welches sich besonders im Innern des Holzes vorfindet und durch Aether dem Holze entzogen werden kann. Das gelbe gibt mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen grünen und das weisse einen graurothen Niederschlag. Nach *Preisser* ist der gelbe Farbstoff nur oxydirtes Morin, und kann durch reducirende Mittel ebenfalls in den weissen Zustand übergeführt werden. Das Morin wird wie das Luteolin erhalten.

§. 930. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Morin scheidet sich aus der wässrigen Lösung in weissen blättrigen Krystallen ab. Das Morin ist in Wasser löslich und besitzt einen süsslichbittern Geschmack. Es ist sublimirbar und condensirt sich in blassgelben Nadeln. Wird die wässrige Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, wird gelb unter Bildung von Moreïn. Schneller erfolgt diese Bildung, wenn das Morin mit Wasser gekocht wird; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle von Moreïn aus. Auch *Chromsäure* und saures *chromsaures Kali* oxydiren es sehr schnell. *Schwefelsaures Eisenoxyd* bringt einen Granat-rothen und *essigsaures Bleioxyd* einen weissen Niederschlag hervor.

§. 931. *Moreïn.* Das Moreïn scheidet sich aus der concentrirten Gelbholzinfusion nach dem Erkalten in Krystallen aus. Es krystallisirt in schönen gelben Flittern, welche Aehnlichkeit mit Luteoleïn haben. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, reichlicher in kochendem und sehr leicht in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Wird das Moreïn längere Zeit der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff und nimmt eine braunrothe Farbe an. *Salpetersäure* färbt es unter Entwicklung von salpetriger Säure rothbraun. *Verdünnte Säuren* lösen es mit dunkelgelber Farbe auf. *Kali, Kalk* und *Ammoniak* lösen es mit Orange-gelber Farbe auf. *Alaun* bewirkt in der wässrigen Lösung einen grünlich-gelben, *schwefelsaures Eisenoxyd* einen dunkelgrünen und *essigsaures Bleioxyd* einen Goldgelben Niederschlag. *Essigsaures Kupferoxyd* wird nicht gefällt. Das Moreïn ist sublimirbar.

Orellin und Orelleïn.

Bixin, Orleangelb, Anotto, Roucou.
Chevreul:
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 158.

§. 932. *Vorkommen.* Unter den Samenkapseln von Bixa Orellana findet sich ein harziges, klebriges, hochrothes Farbmaterial, welches Orlean genannt wird. Die Frucht wird mit Keulen zerstampft und die zerstampfte Masse in Kübeln mit Wasser eingeweicht. Nach einigen Wochen wird dieselbe mit Wasser durchknetet und ausgepresst, wobei der Farbstoff mit dem Wasser abläuft und sich langsam zu Boden setzt. Das Ausgepresste wird einer Gährung unterworfen, sodann wieder zerstossen, eingeweicht und auf die eben angegebene Weise weiter bearbeitet. Diese Operation wird so oft wiederholt, als das Wasser noch gefärbt wird. Sämmtlicher Farbstoff wird dann aufgerührt, durch ein Sieb geschlagen und dadurch von eingemengten Stoffen befreit. Hat sich der Farbstoff wieder abgesetzt, so wird er, im Schatten getrocknet und in Kuchen geformt, als Orlean in den Handel gebracht.

Nach *Chevreul* enthält der Orlean zwei Farbstoffe, einen *gelben*, in Wasser und Weingeist löslichen, und einen *rothen*, in Wasser wenig, aber in Weingeist und Aether leicht löslichen.

§. 933. *Orellin. Darstellung.* Orlean wird mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen und die erhaltene rothbraune Lösung mit Bleioxydhydrat gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung schnell abgedampft, wo sich das Orellin absetzt.

Eigenschaften. Das Orellin erscheint in weissen oder schwach gelblich gefärbten Nadel-förmigen Krystallen, welche einen unangenehmen bittern Geschmack besitzen, sich in Wasser und noch leichter in Weingeist und Aether lösen. Das Orellin nimmt an der Luft nur sehr langsam eine gelbe Farbe an. Auch *Chromsäure* und doppelt *chromsaures Kali* oxydiren dasselbe nur schwach und färben es gelb. *Salpetersäure* färbt es gelb, und auch in *Schwefelsäure* ist es mit gelber Farbe löslich.

§. 934. *Orelleïn.* Das Orelleïn scheint im Orlean durch gleichzeitige Einwirkung der Luft und des Ammoniaks auf das Orellin gebildet zu werden. Es besitzt nicht die Fähigkeit, zu krystallisiren, sondern erscheint stets als ein dunkel-rothbraunes Pulver. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es mit schön Indigblauer Farbe gelöst. Es verbindet sich mit den Alkalien und

dem Bleioxyd, und kommt in seinen chemischen Eigenschaften mit dem Orlean überein.

Salpetersäure färbt den Orlean zuerst grün, dann gelb, und *Salzsäure* Blut-roth. Die alkalische Lösung des Orleans gibt mit *Alaun* einen dunkel Ziegel-rothen, mit *einfach Chlorzinn* einen Morgen-rothen, mit *schwefelsaurem Eisenoxyd* einen braunen, mit *essigsaurem Bleioxyd* einen hell Ziegel-rothen und mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* einen schmutzig gelblich-braunen Niederschlag.

Phlobaphen.

(Von φλοιὸς, Rinde, und βαφή, färben.)

Wasserfrei: $C_{20}\ H_8\ O_8$.
Atomgewicht: H = 1 . 192. O = 100 . 2400.
100 Theile: C 62,77 H 4,12 O 33,10. *)
I. Hydrat: $C_{20}\ H_8\ O_8 + aq$.
100 Theile: C 60,13 H 4,60 O 35,27.
gefunden: C 59,98 H 4,44 O 35,58.
II. Hydrat: $C_{20}\ H_8\ O_8 + 2\ aq$.
100 Theile: C 57,42 H 4,72 O 37,85.
gefunden: C 57,33 H 4,87 O 37,80.

Stähelin und *Hofstetter*: Annal. der Pharm. 51; 63.

§. 935. *Vorkommen und Darstellung.* Das Phlobaphen wurde von *Stähelin* und *Hofstetter* in verschiedenen Rinden, so in der von Pinus sylvestris, Platanus acerifolius und Betula alba entdeckt. Die Rinden enthalten noch Wachs-artige Substanzen, welche ihnen durch Aether entzogen werden können. Aus der Rinde von Pinus sylvestris wird das Wasser-freie Phlobaphen auf folgende Weise erhalten: Die mit Aether ausgezogene Rinde wird mit Weingeist behandelt und der weingeistige Auszug verdunstet. Der braune Rückstand wird einigemal mit Aether ausgewaschen, dann in wenig kochendem Weingeist gelöst, und die

*) Das Wasser-freie Phlobaphen finden *Stähelin* und *Rechleder* zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	63,00	63,13	62,47	62,41
Wasserstoff	4,39	4,27	4,31	4,23
Sauerstoff	32,61	32,60	33,22	33,36
	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird das Phlobaphen aus der alkalischen Lösung gefällt, so nimmt es bisweilen auch 2 At. Wasser auf.

§. 912. *Phaeoretin* C_{16} H_8 O_7. Das Phaeoretin bleibt zurück, wenn die weingeistige Lösung desselben (s. Aporetin) verdunstet wird. Es ist getrocknet und zerrieben ein gelbbraunes, in Wasser und Aether sehr schwer lösliches, und in Weingeist, Essigsäure und Alkalien leicht lösliches Pulver. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Mineralsäuren mit gelber Farbe gefällt. Seine Verbindungen mit *Alkalien* sind tief rothbraun. In concentrirter *Schwefelsäure* ist es löslich und durch Wasser wieder in gelben Flocken fällbar. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es unter Entwicklung gelber Dämpfe und unter Verbreitung eines schwach Rhabarber-ähnlichen Geruchs, und hinterlässt kaum Spuren von Asche. *Schlossberger* und *Doepping* fanden es zusammengesetzt aus:

			Gefunden.		
16 At.	Kohlenstoff	60,27	58,40	59,86	59,73
8 ,,	Wasserstoff	4,95	4,97	5,15	5,15
7 ,,	Sauerstoff	34,78	36,63	34,99	35,12
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Phaeoretin-Bleioxyd wird erhalten, wenn die Ammoniakverbindung mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt wird. Es bildet sich ein violett-rother Niederschlag, welcher sich aber beim Waschen mit Wasser und Weingeist fortwährend zu verändern scheint. Bei 100° getrocknet war derselbe zusammengesetzt aus:

C 20,23 H 1,66 O 13,59 PbO 64,63.
C 20,57 H 1,54 O 13,36 PbO 64,53.

§. 913. *Erythroretin* C_{19} H_9 O_7. Das Erythroretin bleibt in der ätherischen Mutterlauge zurück, woraus sich das Chrysophan abgeschieden hat, und wird durch Verdunstung derselben erhalten (§. 906. 2). Getrocknet und zerrieben stellt es ein gelbes Pulver dar, welchem die Rhabarber grösstentheils ihre gelbe Farbe verdankt. Es besitzt einen unbedeutenden Geschmack, ist in Wasser nur in sehr geringer Menge, und im getrockneten Zustande auch in Aether und Essigsäure ziemlich schwierig, dagegen leicht in Weingeist löslich. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. In *concentrirter Schwefelsäure* ist es mit braunrother Farbe löslich, und durch Wasser wieder fällbar. Auf Platinblech erhitzt, stösst es gelbe Dämpfe aus, und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle, die fast ohne Asche verbrennt. *Schlossberger* und *Doepping* fanden das bei 100° getrocknete Erythroretin zusammengesetzt aus:

			Gefunden.	
19 At.	Kohlenstoff	63,96	63,08	62,94
9 ,,	Wasserstoff	4,98	5,46	5,72
7 ,,	Sauerstoff	31,06	31,46	31,34
		100,00	100,00	100,00.

$4\,PbO,\ 3\,C_{30}\,H_8\,O_8 + aq.$
$4\,PbO,\ C_{30}\,H_8\,O_8 + 3\,aq.$ oder aus:

				gefunden.						gefunden.
60	At.	C	35,10	35,25	20	At.	C	18,21	18,09
25	,,	H	2,41	2,70	11	,,	H	1,65	1,80
25	,,	O	19,32	19,91	11	,,	O	13,20	13,20
4	,,	PbO	43,17	42,14	4	,,	PbO	66,94	66,91
			100,00	100,00				100,00	100,00

Plumbagin.

Dulong d'Astafort: Journal de Pharm. 14; 441.

§. 937. *Vorkommen und Darstellung.* Das Plumbagin findet sich in der Wurzel von Plumbago europaea. Die gepulverte Wurzel wird mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser behandelt. Während des Erkaltens scheidet sich das Plumbagin aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Flocken aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Aether-haltigem Weingeist gereiniget werden.

§. 938. *Eigenschaften.* Aus Weingeist oder Aether krystallisirt das Plumbagin in gelben oder Bronze-gelben zerreiblichen Prismen, welche einen brennend scharfen Geschmack besitzen. In kaltem Wasser ist es nur in geringer Menge mit schön gelber Farbe löslich. Aus der heissen Orange-gelben Lösung scheidet sich nach dem Erkalten der grösste Theil in zarten Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist es in der Kälte und in der Wärme leicht löslich; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser wieder grösstentheils gefällt. Das Plumbagin reagirt weder sauer noch basisch. Es enthält keinen Stickstoff.

§. 939. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) In der Wärme schmilzt das Plumbagin und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt wird ein Theil zersetzt und hinterlässt eine glänzende Kohle; ein anderer Theil sublimirt unzersetzt in sehr kleinen Krystallen.

2) *Concentrirte Schwefelsäure* bräunt bei gewöhnlicher Temperatur das Plumbagin nicht, und löst es wie es scheint unverändert mit gelber Farbe auf. Aus der Lösung wird es durch Wasser gefällt. Auch *Salpetersäure* scheint es ohne Zersetzung zu lösen. Verdünnte Säuren lösen nicht mehr Plumbagin auf, als reines Wasser.

3) In *Alkalien* ist das Plumbagin sehr leicht löslich. *Ammoniak,*

Kali und *Kalkwasser* geben eine schöne Kirsch-rothe Lösung; durch Säuren wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. *Bleiessig* bewirkt in der Lösung des Plumbagins anfangs eine rothe Färbung, und gleich darauf entsteht ein rother Niederschlag. Die wässrige Lösung des Plumbagins wird durch *anderthalb Chloreisen* matt-roth und durch *schwefelsaures Kupferoxyd* braun-roth gefärbt; *Bleizucker*, *Brechweinstein*, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *schwefelsaures Eisenoxydul*, *Jodtinctur* und *Gerbstofflösung* bewirken in derselben keine Fällung.

Die *braune Substanz*, welche der Aether aus der Wurzel neben Plumbagin auszieht, besitzt die Eigenschaften eines Fetts.

Quercitrin und Quercitreïn.

Quercitrin: $C_{32}\ H_{15}\ O_{14}$.
Quercitreïn: $C_{32}\ H_{15}\ O_{18}$.

Bolley: Annal. der Pharm. 37; 166.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 111.

§. 940. *Quercitrin.* $C_{32}\ H_{15}\ O_{14}$. *Vorkommen und Darstellung.* Das Quercitrin findet sich neben Gerbstoff in der Rinde von Quercus tinctoria (Quercitron). Das wässrige Decoct der Rinde wird zuerst mit Leim gefällt und dann mit ein wenig Bleioxydhydrat geschüttelt, wodurch ein schmutzig-braunes Präcipitat entsteht. Die von demselben abgegossene Gold-gelbe Lösung wird hierauf durch eine grössere Quantität Bleioxydhydrat entfärbt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, farblose Lösung wird im Luft-leeren Raume verdunstet *(Preisser).*

Eigenschaften. Das Quercitrin krystallisirt in Farb-losen Nadeln, besitzt einen schwach süssen, hinterher bittern Geschmack und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. An der Luft färbt sich das Quercitrin langsam lichtgelb. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich gelblich-weisse krystallinische Flocken aus, während sie sich dunkel-gelb färbt. Wird die Lösung in einer flachen Schaale gekocht, so trübt sie sich und es scheidet sich eine Menge kleiner Nadel-förmiger gelbgefärbter Krystalle von Quercitreïn aus. Die *Mineralsäuren* lösen das Quercitrin mit gelber Farbe auf. *Alkalien* und *Ammoniak* färben es bei Zutritt der Luft dunkelbraun-gelb. *Kalkwasser* bewirkt eine braun-gelbe Färbung. *Essigsaures Bleioxyd* gibt mit der Quercitrinlösung einen weissen Niederschlag, welcher bei abgehaltener Luft getrocknet seine Farbe nicht verändert. Nach

Preisser besteht das Quercitrin, berechnet aus der *Bleiverbindung*, welche sich an der Luft gelb färbt, aus:

		gefunden.
32 At. Kohlenstoff	60,231	59,867
15 „ Wasserstoff	4,690	4,648
4 „ Sauerstoff	35,079	35,485
	100,000	100,000.

Die Bleiverbindung enthält 15,06 % Bleioxyd, ihre Formel ist daher:

$$PbO + 2\ (C_{32}\ H_{15}\ O_{14}).$$

§. 941. *Quercitreïn* $C_{32}\ H_{15}\ O_{18} + 2$ aq. *). Von *Chevreul* zuerst dargestellt. *Darstellung.* 1) Nach *Bolley* wird das Quercitreïn auf folgende Weise erhalten: Die gestossene Quercitronrinde wird mit Weingeist extrahirt. Aus der weingeistigen Tinctur wird durch eine Leimlösung der Gerbstoff gefällt; von der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit der Weingeist grösstentheils abdestillirt, und in dem Verhältniss, als der Weingeist übergeht, Wasser in die Retorte gegossen. Der wässrige Rückstand wird in einer flachen Schaale langsam verdunstet. Während des Abdampfens scheidet sich bisweilen ein harziger Stoff auf der Oberfläche aus, welcher durch Löschpapier entfernt wird. Der Farbstoff, welcher sich auf dem Boden der Schaale ausscheidet, wird in kochendem absolutem Weingeist gelöst, die Lösung wird filtrirt und durch Wasserzusatz und gelindes Abdampfen der gelbe Farbstoff wieder ausgeschieden. Ist derselbe nicht gleichförmig gefärbt, oder hinterlässt er nach dem Verbrennen etwas Asche, so wird er abermals in Wasserfreiem Weingeist, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, gelöst, und aus der Lösung, wie eben angegeben wurde, der reine

---

*) Das bei 100° getrocknete Quercitreïn fand *Bolley* zusammengesetzt aus:

32 At. C	374,16	52,370	53,33	53,67	52,89	53,47	52,89	C = 6,13
18 „ H	18,00	4,809	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07	
20 „ O	160	42,821	41,80	41,39	42,30	41,34	42,04	
	552,16	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

$C_{32}\ H_{16}\ O_{18} + 2$ aq. ist demnach isomer oder polymer mit Aesculin. *Preisser* analysirte die Bleiverbindung und erhielt folgende Resultate:

		gefunden.
32 At. Kohlenstoff	54,745	53,783
15 „ Wasserstoff	4,262	4,350
18 „ Sauerstoff	40,993	41,867
	100,000	100,000

für das Wasser-freie Quercitreïn.

Farbstoff erhalten. 2) Nach *Chevreul* wird die Rinde eine Viertelstunde lang mit 10 Theilen Wasser ausgekocht. Aus dem klar colirten Decoct setzt sich nach einigen Tagen das Quercitreïn in Krystallen ab. 3) *Preisser* kocht eine wässrige Lösung von Quercitrin längere Zeit bei Zutritt der Luft.

Eigenschaften. Das Quercitreïn ist, je nachdem es sich mehr Pulver-förmig oder in Krystallen absetzt, von heller oder tiefgelber Farbe. Das Pulver ist gleichförmig zwischen Schwefel- und Chromgelb *(Bolley).* Es stellt kleine, dem Mussiv-Gold ähnliche Schuppen dar *(Chevreul).* Unter dem Microscop erscheinen nach *Bolley* die Krystalle als zum geraden, rhombischen, einaxigen System gehörig; es sind zum Theil rectanguläre, zum Theil rhombische Tafeln, an welchen zwei Ecken durch Kanten parallel mit dem längern Diagonale der rhombischen Grundfläche verdrängt sind, so dass ungleich sechsseitige Blättchen daraus entstehen. Das Quercitreïn ist Geruch-los und besitzt einen schwach bittern Geschmack. Es löst sich in 4—5 Theilen absolutem Weingeist und in 400 Theilen kochendem Wasser, ist also viel schwerer löslich, als das Quercitrin. Die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich zum Theil unverändert sublimiren. An der Luft erleidet das Quercitreïn keine Veränderung; die Auflösungen aber werden nach einiger Zeit braunroth. *Salpetersäure* färbt es Orange-roth; mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* destillirt geht Ameisensäure über. *Schwefelsäure* löst es mit grünlich-rothgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser getrübt.

Kalilösung und *Ammoniak* färben die Lösung des Quercitreïns grünlich-gelb. *Quercitreïn-Baryt.* Das Quercitreïn sättigt den Baryt vollständig. Wird die Auflösung abgedampft, so bleibt ein Syrup-ähnlicher Körper in dünnen Schichten zurück, welcher zuletzt spröde wird. Derselbe enthält 12—13 % Baryt. Das Quercitreïn hatte jedoch eine Aenderung erlitten *(Bolley).*

Quercitreïn-Bleioxyd. Wird eine Lösung von Quercitreïn nicht vollständig durch Bleioxydhydrat entfärbt, so besteht der erhaltene Gold-gelbe Niederschlag nach *Preisser* aus:

$PbO, C_{32} H_{15} O_{18}$.

100 Theile: C 41,53 H 3,33 O 31,20 PbO 23,94 (gefunden).

Eine heisse Lösung von Bleizucker in Weingeist gibt mit einer weingeistigen Lösung von Quercitreïn einen schönen, gelben Niederschlag, der sich bei längerm Auswaschen zum Theil wieder löst. Der Rückstand bei 100° getrocknet, besitzt nach *Bolley* folgende Zusammensetzung:

scheidet sich dieselbe krystallinische Verbindung mit schön tiefgelber Farbe aus. Nach *Erdmann* besteht dieselbe aus:

				Gefunden.
40	At.	Kohlenstoff	51,57	51,83
16	„	Wasserstoff	3,43	3,49
21	„	Sauerstoff	36,12	35,80
2	„	Bittererde	8,88	8,88
			100,00	100,00.

Die Auflösung des neutralen Euxanthin-Ammoniaks gibt mit den meisten *Metallsalzen* gelbe Niederschläge, die im Allgemeinen in den Salzlösungen, in denen sie entstanden, unlöslich sind, sich aber in reinem Wasser mehr oder weniger lösen. Mit *schwefelsaurem Zink-, Nickel-* und *Manganoxydul* entstehen schwach gelbliche Niederschläge. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkt zuerst einen weissen Niederschlag, der aber bald schwarz wird. *Schwefelsaures Kupferoxyd* und *salpetersaures Silberoxyd* bringen gelbe gelatinöse Fällungen hervor. *Sublimat* erzeugt nach längerer Zeit einen gelben Niederschlag.

Euxanthin-Bleioxyd. Wird eine siedende Lösung von Euxanthin-Ammoniak mit neutralem, salpetersaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht ein schwammiger, gelber Niederschlag, welcher bei 120° getrocknet nach *Erdmann* aus:

					Gefunden.
40	At.	Kohlenstoff	240	44,81	44,78
16	„	Wasserstoff	16	2,98	3,07
21	„	Sauerstoff	168	31,38	31,43
1	„	Bleioxyd	111,8	20.83	20,72
			555,8	100,00	100,00.

$PbO, C_{20} H_{16} O_{21}$.

besteht.

Die *basische Bleiverbindung* wird erhalten, wenn eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer siedenden weingeistigen Lösung von Euxanthin gesetzt wird. Es bildet sich ein Orange-gelber, etwas gelatinöser Niederschlag, welche bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

					Gefunden.
40	At.	Kohlenstoff	240	35,86	36,11
16	„	Wasserstoff	16	2,95	3,08
21	„	Sauerstoff	168	27,03	26,65
2	„	Bleioxyd	223,4	34,16	34,16
			647,4	100,00	100,00.

filtrirt, der klaren, gelbgefärbten Flüssigkeit der Farbstoff durch Bleioxydhydrat entzogen, und der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird verdunstet, und der Rückstand mit Aether ausgewaschen.

Eigenschaften. Das Rhamnin ist ein fast Farb-loses, krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack und in Weingeist, Wasser und Aether löslich. Werden die Lösungen der Luft ausgesetzt, so nehmen sie schnell eine gelbe Farbe an. *Salpetersäure*, *Chromsäure*, *doppelt chromsaures Kali*, *Braunstein* etc. verwandelt das Rhamnin schnell in Rhamneïn (Xanthorhamnin). *Alkalien* geben ihm gleich eine dunkelbraune Färbung; ebenso Baryt- und Kalkwasser *(Preisser)*.

§. 944. *Chrysorhamnin* (Rhamneïn) $C_{23}\ H_{11}\ O_{11}$. Das Chrysorhamnin wird den grünen, unreifen Beeren durch Aether entzogen. Dasselbe besitzt eine schöne Gold-gelbe Farbe, und kann in glänzenden, Stern-förmigen, kurzen, Seiden-glänzenden Nadeln erhalten werden. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether und scheidet sich nur aus der ätherischen Lösung wieder unverändert aus. Die Lösung reagirt nicht sauer. *Kane* fand das bei 160⁰ getrocknete Chrysorhamnin zusammengesetzt aus:

					gefunden.	
23 At.	Kohlenstoff	138	58,23		58,23	57,81
11 „	Wasserstoff	11	4,64		4,77	4,64
11 „	Sauerstoff	88	37,13		37,00	37,55
		237	100,00		100,00	100,00.

Wird Chrysorhamnin mit Wasser bei Zutritt der Luft gekocht, so verwandelt es sich in Xanthorhamnin.

	1 At.	Chrysorhamnin	$C_{23}\ H_{11}\ O_{11}$
+	1 „	Wasser	$H\ O$
	2 „	Sauerstoff	O_2
=	1 „	Xanthorhamnin	$C_{23}\ H_{12}\ O_{14}$.

Chrysorhamnin-Bleioxyd. Wird zu einer weingeistigen Lösung von Chrysorhamnin eine Lösung von Bleizucker gesetzt, so entsteht ein schöner, gelber Niederschlag, welcher bei 100⁰ getrocknet aus:

23 At.	Kohlenstoff	138	29,98	29,62
11 „	Wasserstoff	11	2,39	2,19
11 „	Sauerstoff	88	19,11	19,59
2 „	Bleioxyd	223	48,52	48,60
		460	100,00	100,00.

besteht. Wird statt Bleizucker Bleiessig zur Fällung angewandt, so enthält der gelbe Niederschlag 3 At. Bleioxyd *(Kane)*.

§. 945. *Xanthorhamnin* $C_{23} H_{12} O_{14}$. Das Xanthorhamnin findet sich nach *Kane* in den dunkelfarbigen persischen Beeren und es kann dasselbe durch kochendes Wasser entzogen werden. Es bildet sich beim Kochen des Chrysorhamnins mit Wasser (siehe oben). Dasselbe löst sich mit Oliven-grüner Farbe, und nach dem Abdampfen bleibt das Xanthorhamnin als dunkle, Extract-artige Masse zurück, die in Aether unlöslich ist, sich aber leicht in Wasser und Weingeist löst. *Kane* fand das bei 160° getrocknete Xanthorhamnin zusammengesetzt aus:

				Gefunden.
23 At.	Kohlenstoff	138	52,67	52,55
12 „	Wasserstoff	12	4,58	5,15
14 „	Sauerstoff	112	42,75	42,30
		262	100,00	100,00 *).

Xanthorhamnin-Bleioxyd. Mit Bleizucker gibt die Xanthorhamninlösung eine Verbindung, welche 2 At., und mit Bleiessig eine andere, welche 3 At. Bleioxyd enthält. Die Verbindungen bestehen bei 100° nach *Kane* aus:

				Gefunden.
23 At.	C	138	26,93	26,58
15 „	H	15	2,93	7,86
17 „	O	136	26,54	25,97
2 „	PbO	223	43,60	45,36
		512	100,00	100,00.

$2\,PbO,\ C_{23} H_{12} O_{14} + 3$ aq.

			Gefunden.	
23 At.	C	21,20	21,89	22,07
18 „	H	2,76	3,06	2,82
20 „	O	24,57	23,75	23,73
3 „	PbO	51,47	51,30	51,38
		100,00	100,00	100,00.

$3\,PbO,\ C_{23} H_{12} O_{14} + 6$ aq.

*) Das im Luft-leeren Raume getrocknete Xanthorhamnin enthält noch 15 At. und das bei 100° getrocknete 1 At. Wasser oder:

			Gefunden.
23 At.	C	34,78	34,74
27 „	H	6,80	6,93
29 „	O	58,42	58,33
		100,00	100,00.

$C_{23} H_{12} O_{14} + 15$ aq.

			Gefunden.	
23 At.	C	50,92	49,97	51,20
13 „	H	4,80	5,18	5,28
15 „	O	44,28	44,85	43,52
		100,00	100,00	100,00.

$C_{23} H_{12} O_{14} +$ aq.

§. 946. Das *Rhamnin*, welches *Fleury* aus den grünen Beeren von Rhamnus carthartica durch Auskochen mit Wasser erhalten hat (es scheidet sich aus der kochenden Lösung nach dem Erkalten aus, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt), besitzt folgende Eigenschaften; Es krystallisirt in Körnern oder leichten Flocken Blumenkohl-artig und bisweilen auch in feinen Nadeln. Es besitzt eine blassgelbe Farbe und einen eigenthümlichen, nicht pikanten Geschmack, ist unlöslich in Aether und kaltem Weingeist, aber leicht löslich in kochendem. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, und auch in kochendem quillt es nur auf, ohne sich zu lösen. Von der *Salpetersäure* wird es mit gelber Farbe aufgenommen, und durch Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt. Wird die Lösung erhitzt, so bildet sich Kleesäure, eine bittere und eine neue krystallinische Substanz, welche sich nach dem Verdunsten der Lösung in gelben, kurzen, Farrenkraut-artig gruppirten Nadeln ausscheidet, in Weingeist und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber schwer löslich sind. Die gelb gefärbten Lösungen werden durch Schwefel- und Salzsäure sogleich entfärbt. Die Lösung gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxyd*, *Kali*, *Natron*, *Bleizucker* etc. keinen Niederschlag. In *Ammoniak* lösen sich die gelben Krystalle mit Safran-gelber Farbe auf. Wird die Lösung an der Sonne verdunstet, so scheiden sich Gold-gelbe Krystalle aus, während eine nicht krystallisirbare, Orange-farbige Masse zurückbleibt.

Schwefelsäure und *Salzsäure* lösen das Rhamnin mit gelber Farbe auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dasselbe wieder unverändert aus. *Kali* löst es mit Safran-gelber Farbe. Die Lösung besitzt einen Zucker-ähnlichen Geschmack. *Ammoniak*, *kohlensaures Kali* und *Natron* lösen es ebenfalls mit schön gelber Farbe, und durch einige Tropfen Schwefelsäure wird es wieder aus der Lösung gefällt.

Rutin.

Rutinsäure.

$C_{12}\ H_6\ O_6 + 2$ aq. bei 100° getrocknet.
Atomgewicht: H = 1 . 144. O = 100 . 1800.

100 Theile:	C 50,04	H 5,54	O 44,42.
Gefunden:	C 50,34	H 5,55	O 44,11.
„	C 50,27	H 5,54	O 44,19.

A. Weiss: Pharmaceutisches Centralblatt 1842; 903.
A. Bornträger: Annal. der Pharmaz. 53; 385.

§. 947. *Vorkommen und Darstellung.* Das Rutin findet sich in der Gartenraute (Ruta graveolens); es wurde zuerst von *Weiss* dargestellt, und von *Bornträger* analysirt. Die getrockneten Blätter der Gartenraute werden mit kochendem Essig eine halbe

Stunde lang heiss digerirt, die Flüssigkeit abgepresst und einige Wochen lang stehen gelassen. Das unreine Rutin, welches sich während dieser Zeit absetzt, wird mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit dem vierfachen Gewichte, mit gleich viel Wasser verdünnter, reiner Essigsäure gekocht und heiss filtrirt. Nach einigen Tagen scheidet sich der grösste Theil der Rutinsäure wieder krystallinisch aus, und wird durch Auflösen in kochendem Weingeist, Behandlung mit Thierkohle etc. gereinigt.

§. 948. *Eigenschaften.* Das Rutin ist ein krystallinisches, grünlich-gelbes Pulver, welches unter dem Microscop aus concentrisch-vereinigten Prismen erscheint. Es ist Geschmack-los. Nach *Weiss* lösen 100 Theile kaltes Wasser ungefähr 4 Theile und 100 Theile kochendes Wasser 8 Theile Rutin auf. In kaltem, absolutem Weingeist ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich in kochendem Weingeist von 76 % leicht auf. Auffallend ist, dass sich aus den heissen concentrirten Lösungen das Rutin nach dem Erkalten nur langsam wieder ausscheidet. Die Lösungen reagiren sauer. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es ganz unlöslich.

§. 949. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Wird das Rutin an offener Luft erhitzt, so schmilzt es, verbreitet einen Geruch nach Caramel und verbrennt mit Flamme. Im Oelbade erhitzt, schmilzt es bei 180° zu einem gelben, zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren, und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Bei 220° sublimirt ein kleiner Theil zu gelben Tröpfchen, und bei 243° verkohlt es.

2) *Concentrirte Mineralsäuren* lösen es mit gelber und braunrother Farbe auf, und Wasser schlägt es wieder unverändert nieder. Ebenso verhalten sich Essigsäure, Kleesäure, Weinsäure etc. (*Weiss*). Nach *Weiss* verbindet sich das Rutin mit *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* zu krystallisirbaren, gelben, leicht löslichen Verbindungen. *Bornträger* konnte jedoch mit den Alkalien und alkalischen Erden keine bestimmte, krystallisirbare Verbindungen erhalten, obgleich es sich in denselben leicht mit rothgelber Farbe löst. Die *alkalische Lösung* des Rutins färbt sich an der Luft dunkler, und während des Abdampfens scheidet sich ein brauner, Humus-artiger Körper ab. Ebenso verhält sie sich zu einer weingeistigen Kalilösung. Wird in die weingeistige Lösung des *Rutinkalis* Kohlensäure geleitet, so bleibt das Rutin unverändert in der Lösung. Die *ammoniakalische Lösung* hinterlässt nach *Bornträger* nach dem Verdunsten reines Rutin. Eine weingeistige Lösung von *Chlorcalcium* gibt mit einer weingeistigen Rutinlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, der

aber nach verschiedenen Bereitungen eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. *Chlorzinn* erzeugt einen gelben, und *Kupfersalze* einen grünen Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* wird von Rutin reducirt.

Rutin-Bleioxyd. Eine Auflösung von Rutin gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen Orange-gelben Niederschlag, ähnlich dem chromsauren Kali, welcher bei abgehaltener Luft bei 100° getrocknet nach *Bornträger* aus:

			Gefunden.	
12 At.	Kohlenstoff	30,34	30,20	30,37
6 „	Wasserstoff	2,52	2,46	2,63
6 „	Sauerstoff	20,19	20,32	19,05
2 „	Bleioxyd	46,91	47,02	47,05
		100,00	100,00	100,00.

besteht.

Spiraeain.

Spiraeasäure.

100 Theile: C 59,62 H 5,32 O 35,06.
„ C 59,94 H 5,14 O 34,94.

Löwig und *Weidmann.*

§. 950. *Vorkommen und Darstellung.* Das Spiräain findet sich in den Blüthen der Spiraea Ulmaria. Die getrockneten Blumen werden mit Aether ausgezogen, und vom Auszug der Aether grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser vermischt und, nach der Trennung vom ausgeschiedenen Fett, in heissem Weingeist gelöst. Aus der klaren, vom Fett befreiten weingeistigen Lösung scheidet sich das Spiräain nach dem Verdunsten in reinem Zustande aus.

§. 951. *Eigenschaften.* 1) Das Spiräain erscheint als ein grünlich-gelbes, krystallinisches Pulver von eigenthümlich bitterm, der Spiräa ähnlichen Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in Aether. Die Auflösungen besitzen im concentrirten Zustande eine dunkelgrüne und im verdünnten eine gelbe Farbe.

§. 952. *Zersetzungen.* In höherer Temperatur wird das Spiräain zersetzt, es schmilzt, wird braun und schwarz. *Verdünnte Salpetersäure* greift das Spiräain bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; beim Erwärmen wird es unter schwacher Gasentwicklung mit rother Farbe gelöst. *Rauchende Salpetersäure* löst es

unter schwacher Gasentwicklung auf. Es entsteht eine rothe Flüssigkeit, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser das Spiräain grösstentheils unverändert niederfällt. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so entfärbt sie sich, und beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann kein Niederschlag. Wird die wässrige Lösung abgedampft, so bleibt eine hellgelbe, nicht krystallisirbare Masse zurück, welche sich in Wasser löst, stark sauer reagirt, aber mit *Kalksalzen* keinen Niederschlag hervorbringt. Mit *Bleisalzen* und *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entstehen gelbe Präcipitate; nicht gefällt werden: *salpetersaures Silberoxyd* und *Sublimat.*

Wird das Spiräain mit *Braunstein* oder *chromsaurem Kali*, Wasser und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. *Brom* wirkt lebhaft auf das Spiräain ein; es bildet sich Bromwasserstoffsäure und eine Orange-rothe Substanz, welche in der Wärme zusammenbackt. Wasser färbt sich damit schwach Rosen-roth. Weingeist löst zuerst eine dunkelrothe Substanz auf, die aber nur in geringer Menge vorhanden und leicht zersetzbar ist, denn die weingeistige Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit. Wird die rothe weingeistige Lösung schnell von dem Ungelösten abgegossen, so wird, wenn der Rückstand mit Weingeist gekocht wird, eine gelbe Lösung erhalten, während ein in Weingeist unlöslicher Körper zurückbleibt, welcher aber in Aether löslich ist. Durch weitere Einwirkung des Broms auf den in Weingeist unlöslichen Körper wird derselbe zuletzt ganz in die in Weingeist lösliche Verbindung verwandelt. Dieser Stoff schmilzt in kochendem Wasser und besitzt einen Geruch nach Bromspiroylsäure. Alkalien greifen ihn nicht an. *Schwefelsäure* löst das Spiräain bei gewöhnlicher Temperatur mit tief grün-gelber Farbe auf. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird es wieder unverändert niedergeschlagen. In hoher Temperatur entweicht schweflige Säure. *Salzsäure* löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Spiräain auf; beim Kochen nimmt die Salzsäure eine gelbe Farbe an.

§. 953. *Verbindungen. Wässriges Kali* und *Ammoniak* lösen das Spiräain mit gelber Farbe auf. Es scheidet in der Wärme die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali. Säuren schlagen aus den alkalischen Lösungen das Spiräain wieder unverändert nieder. Seine weingeistige Lösung gibt mit *Barytwasser* einen gelben, mit *schwefelsaurer Thonerde* einen gelben, mit *Eisenoxydsalzen* einen schwarzen, mit *Zinkoxydsalzen* einen gelben, und mit *Bleizucker* einen Orange-rothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen braun erscheint. *Kupfersalze* werden Gras-grün

Lösung allmählig und unter stetem Umrühren in heisses Wasser gegossen. Der rothbraune Niederschlag, welcher sich bildet, wird sogleich von der Flüssigkeit getrennt*), mit kochendem Wasser bei abgehaltener Luft ausgewaschen und getrocknet. Das *Hydrat des Phlobaphens* wird erhalten, wenn die mit Aether und Weingeist erschöpfte Rinde mit einer verdünnten Aezkalilösung ausgezogen und aus der alkalischen Lösung das Phlobaphen durch Schwefelsäure gefällt wird.

§. 936. *Eigenschaften.* Das Wasser-freie Phlobaphen besitzt eine rothbraune Farbe, ist unlöslich in Wasser, Weingeist, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure und Kleesäure; auch in Essigsäure ist es nur wenig löslich; dagegen leicht löslich und mit tiefbrauner Farbe in Alkalien. Es ist Geschmack- und Geruch-los, schmilzt in der Hitze und verbrennt mit russender Flamme, mit Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. An der Luft ist es sowohl im trocknen als feuchten Zustande unveränderlich. Das aus der alkalischen Lösung frisch gefällte Phlobaphen unterscheidet sich von dem Wasser-freien durch seine Löslichkeit in Weingeist und in Wasser, welche sich aber nach dem Trocknen sehr vermindert. *Baryt* und *Kalksalze* geben mit der ammoniakalischen Lösung des Phlobaphens rothbraune Niederschläge.

Phlobaphen-Bleioxyd wird durch Fällung des neutralen essigsauren Bleioxyds mittelst Phlobaphen-Ammoniak erhalten. Es entstehen verschiedene Verbindungen entsprechend den Formeln:

---

*) Die Flüssigkeit reagirt sauer, hat eine gelbliche Farbe und einen stark zusammenziehenden Geschmack. Sie gibt mit anderthalb Chloreisen einen dunkelgrünen Niederschlag, fällt die Metall- und Erdsalze und verhält sich überhaupt wie ein Gerbstoff. Die Bleiverbindung besteht aus:

				gefunden.	
20	At.	Kohlenstoff	37,82	37,92	$= PbO + C_{20} H_8 O_{10}$.
8	,,	Wasserstoff	2,49	2,48	
10	,,	Sauerstoff	24,93	24,81	
1	,,	Bleioxyd	34,76	34,79	
			100,00	100,00	

Bleibt die Lösung der Luft ausgesetzt, so fällt ein rothbraunes Pulver zu Boden, welches das Hydrat des Phlobaphens ist und aus $C_{20} H_8 O_8 + aq.$ besteht. Chlor fällt aus derselben sogleich ein rothes Chlor-haltiges Pulver. Da das Phlobaphen weniger Sauerstoff enthält, als der Gerbstoff, und sich derselbe doch ohne Zweifel auf Kosten des Sauerstoffs bildet, so vermuthen *Hofstetter* und *Stähelin*, dass die Gerbstoff-haltige Substanz ein Gemenge einer Sauerstoff-reichern und einer Sauerstoff-ärmern Verbindung ist.

$4 PbO, 3 C_{20} H_8 O_8 + aq.$

$4 PbO, C_{20} H_8 O_8 + 3 aq.$ oder aus:

				gefunden.					gefunden.
60	At.	C	35,10	35,25	20 At.	C	18,21	18,09
25	„	H	2,41	2,70	11 „	H	1,65	1,80
25	„	O	19,32	19,91	11 „	O	13,20	13,20
4	„	PbO	43,17	42,14	4 „	PbO	66,94	66,91
			100,00	100,00			100,00	100,00

Plumbagin.

Dulong d'Astafort: Journal de Pharm. 14; 441.

§. 937. *Vorkommen und Darstellung.* Das Plumbagin findet sich in der Wurzel von Plumbago europaea. Die gepulverte Wurzel wird mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser behandelt. Während des Erkaltens scheidet sich das Plumbagin aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Flocken aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Aether-haltigem Weingeist gereiniget werden.

§. 938. *Eigenschaften.* Aus Weingeist oder Aether krystallisirt das Plumbagin in gelben oder Bronze-gelben zerreiblichen Prismen, welche einen brennend scharfen Geschmack besitzen. In kaltem Wasser ist es nur in geringer Menge mit schön gelber Farbe löslich. Aus der heissen Orange-gelben Lösung scheidet sich nach dem Erkalten der grösste Theil in zarten Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist es in der Kälte und in der Wärme leicht löslich; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser wieder grösstentheils gefällt. Das Plumbagin reagirt weder sauer noch basisch. Es enthält keinen Stickstoff.

§. 939. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) In der Wärme schmilzt das Plumbagin und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt wird ein Theil zersetzt und hinterlässt eine glänzende Kohle; ein anderer Theil sublimirt unzersetzt in sehr kleinen Krystallen.

2) *Concentrirte Schwefelsäure* bräunt bei gewöhnlicher Temperatur das Plumbagin nicht, und löst es wie es scheint unverändert mit gelber Farbe auf. Aus der Lösung wird es durch Wasser gefällt. Auch *Salpetersäure* scheint es ohne Zersetzung zu lösen. Verdünnte Säuren lösen nicht mehr Plumbagin auf, als reines Wasser.

3) In *Alkalien* ist das Plumbagin sehr leicht löslich. *Ammoniak,*

Kali und *Kalkwasser* geben eine schöne Kirsch-rothe Lösung; durch Säuren wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. *Bleiessig* bewirkt in der Lösung des Plumbagins anfangs eine rothe Färbung, und gleich darauf entsteht ein rother Niederschlag. Die wässrige Lösung des Plumbagins wird durch *anderthalb Chloreisen* matt-roth und durch *schwefelsaures Kupferoxyd* braun-roth gefärbt; *Bleizucker*, *Brechweinstein*, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *schwefelsaures Eisenoxydul*, *Jodtinctur* und *Gerbstofflösung* bewirken in derselben keine Fällung.

Die *braune Substanz*, welche der Aether aus der Wurzel neben Plumbagin auszieht, besitzt die Eigenschaften eines Fetts.

Quercitrin und Quercitreïn.

Quercitrin: $C_{32}\ H_{15}\ O_{14}$.
Quercitreïn: $C_{32}\ H_{15}\ O_{18}$.

Bolley: Annal. der Pharm. 37; 166.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 111.

§. 940. *Quercitrin.* $C_{32}\ H_{15}\ O_{14}$. *Vorkommen und Darstellung.* Das Quercitrin findet sich neben Gerbstoff in der Rinde von Quercus tinctoria (Quercitron). Das wässrige Decoct der Rinde wird zuerst mit Leim gefällt und dann mit ein wenig Bleioxydhydrat geschüttelt, wodurch ein schmutzig-braunes Präcipitat entsteht. Die von demselben abgegossene Gold-gelbe Lösung wird hierauf durch eine grössere Quantität Bleioxydhydrat entfärbt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, farblose Lösung wird im Luft-leeren Raume verdunstet (*Preisser*).

Eigenschaften. Das Quercitrin krystallisirt in Farb-losen Nadeln, besitzt einen schwach süssen, hinterher bittern Geschmack und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. An der Luft färbt sich das Quercitrin langsam lichtgelb. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich gelblich-weisse krystallinische Flocken aus, während sie sich dunkel-gelb färbt. Wird die Lösung in einer flachen Schaale gekocht, so trübt sie sich und es scheidet sich eine Menge kleiner Nadel-förmiger gelbgefärbter Krystalle von Quercitreïn aus. Die *Mineralsäuren* lösen das Quercitrin mit gelber Farbe auf. *Alkalien* und *Ammoniak* färben es bei Zutritt der Luft dunkelbraun-gelb. *Kalkwasser* bewirkt eine braun-gelbe Färbung. *Essigsaures Bleioxyd* gibt mit der Quercitrinlösung einen weissen Niederschlag, welcher bei abgehaltener Luft getrocknet seine Farbe nicht verändert. Nach

Preisser besteht das Quercitrin, berechnet aus der *Bleiverbindung*, welche sich an der Luft gelb färbt, aus:

			gefunden.
32 At.	Kohlenstoff	60,231	59,867
15 ,,	Wasserstoff	4,690	4,648
4 ,,	Sauerstoff	35,079	35,485
		100,000	100,000.

Die Bleiverbindung enthält 15,06 % Bleioxyd, ihre Formel ist daher:

$$PbO + 2\ (C_{32}\ H_{15}\ O_{13}).$$

§. 941. *Quercitreïn* $C_{32}\ H_{15}\ O_{13} + 2\,aq.$ *). Von *Chevreul* zuerst dargestellt. *Darstellung*. 1) Nach *Bolley* wird das Quercitreïn auf folgende Weise erhalten: Die gestossene Quercitronrinde wird mit Weingeist extrahirt. Aus der weingeistigen Tinctur wird durch eine Leimlösung der Gerbstoff gefällt, von der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit der Weingeist grösstentheils abdestillirt, und in dem Verhältniss, als der Weingeist übergeht, Wasser in die Retorte gegossen. Der wässrige Rückstand wird in einer flachen Schaale langsam verdunstet. Während des Abdampfens scheidet sich bisweilen ein harziger Stoff auf der Oberfläche aus, welcher durch Löschpapier entfernt wird. Der Farbstoff, welcher sich auf dem Boden der Schaale ausscheidet, wird in kochendem absolutem Weingeist gelöst, die Lösung wird filtrirt und durch Wasserzusatz und gelindes Abdampfen der gelbe Farbstoff wieder ausgeschieden. Ist derselbe nicht gleichförmig gefärbt, oder hinterlässt er nach dem Verbrennen etwas Asche, so wird er abermals in Wasserfreiem Weingeist, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, gelöst, und aus der Lösung, wie eben angegeben wurde, der reine

*) Das bei 100° getrocknete Quercitreïn fand *Bolley* zusammengesetzt aus:

32 At. C	374,16	52,370	53,33	53,67	52,89	53,47	52,89	
18 ,, H	18,00	4,809	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07	C = 6,13
20 ,, O	160	42,821	41,80	41,39	42,30	41,34	42,04	
	552,16	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

$C_{32}\ H_{16}\ O_{18} + 2\,aq.$ ist demnach isomer oder polymer mit Aesculin. *Preisser* analysirte die Bleiverbindung und erhielt folgende Resultate:

			gefunden.
32 At.	Kohlenstoff	54,745	53,783
15 ,,	Wasserstoff	4,262	4,350
18 ,,	Sauerstoff	40,993	41,867
		100,000	100,000

für das Wasser-freie Quercitreïn.

Farbstoff erhalten. 2) Nach *Chevreul* wird die Rinde eine Viertelstunde lang mit 10 Theilen Wasser ausgekocht. Aus dem klar colirten Decoct setzt sich nach einigen Tagen das Quercitreïn in Krystallen ab. 3) *Preisser* kocht eine wässrige Lösung von Quercitrin längere Zeit bei Zutritt der Luft.

Eigenschaften. Das Quercitreïn ist, je nachdem es sich mehr Pulver-förmig oder in Krystallen absetzt, von heller oder tiefgelber Farbe. Das Pulver ist gleichförmig zwischen Schwefel- und Chromgelb *(Bolley)*. Es stellt kleine, dem Mussiv-Gold ähnliche Schuppen dar *(Chevreul)*. Unter dem Microscop erscheinen nach *Bolley* die Krystalle als zum geraden, rhombischen, einaxigen System gehörig; es sind zum Theil rectangulare, zum Theil rhombische Tafeln, an welchen zwei Ecken durch Kanten parallel mit dem längern Diagonale der rhombischen Grundfläche verdrängt sind, so dass ungleich sechsseitige Blättchen daraus entstehen. Das Quercitreïn ist Geruch-los und besitzt einen schwach bittern Geschmack. Es löst sich in 4–5 Theilen absolutem Weingeist und in 400 Theilen kochendem Wasser, ist also viel schwerer löslich, als das Quercitrin. Die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich zum Theil unverändert sublimiren. An der Luft erleidet das Quercitreïn keine Veränderung; die Auflösungen aber werden nach einiger Zeit braunroth. *Salpetersäure* färbt es Orange-roth; mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* destillirt geht Ameisensäure über. *Schwefelsäure* löst es mit grünlich-rothgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser getrübt.

Kalilösung und *Ammoniak* färben die Lösung des Quercitreïns grünlich-gelb. *Quercitreïn-Baryt.* Das Quercitreïn sättigt den Baryt vollständig. Wird die Auflösung abgedampft, so bleibt ein Syrup-ähnlicher Körper in dünnen Schichten zurück, welcher zuletzt spröde wird. Derselbe enthält 12—13 % Baryt. Das Quercitreïn hatte jedoch eine Aenderung erlitten *(Bolley)*.

Quercitreïn-Bleioxyd. Wird eine Lösung von Quercitreïn nicht vollständig durch Bleioxydhydrat entfärbt, so besteht der erhaltene Gold-gelbe Niederschlag nach *Preisser* aus:

$PbO, C_{32} H_{15} O_{18}$.

100 Theile: C 41,53 H 3,33 O 31,20 PbO 23,94 (gefunden).

Eine heisse Lösung von Bleizucker in Weingeist gibt mit einer weingeistigen Lösung von Quercitreïn einen schönen, gelben Niederschlag, der sich bei längerm Auswaschen zum Theil wieder löst. Der Rückstand bei 100° getrocknet, besitzt nach *Bolley* folgende Zusammensetzung:

Säuren in Zucker und Phloretin zerfällt. In seinem Verhalten zum Ammoniak und zum Sauerstoff gleicht es dem Orcin.

§. 961. *Darstellung.* Die frische Wurzelrinde wird mit schwachem Weingeist 8 bis 10 Stunden lang bei 50⁰ digerirt, und von dem erhaltenen Infusum der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Rückstande das Phloridzin in Krystallen aus. Dieselben werden in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung durch Blutkohle entfärbt. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Phloridzin in Krystallen aus.

§. 962. *Eigenschaften.* Das Phloridzin krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Seiden-glänzenden Nadeln und Tafeln von weisser, etwas ins Gelbe gehender Farbe. Es löst sich leicht in Weingeist und Aether, und in jedem Verhältniss in kochendem Wasser; 1000 Theile kaltes aber lösen nur 1 Theil Phloridzin auf. Es ist Geruch-los, schmeckt zuerst bitter, dann adstringirend, und besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,4298. Es schmilzt bei 106^0 und verliert dabei die Hälfte seines Krystallwassers (s. Note). Bei 109^0 ist es vollkommen flüssig, und gleicht dann einem flüssig gewordenen Farb-losen Harze. Ist die Schmelzung vollständig erfolgt, so geht es bei gesteigerter Temperatur wieder in den festen Zustand über; bei 130^0 ist es vollkommen hart und besitzt das Ansehen von arabischem Gummi. Bei 158 bis 160^0 geht es wieder in den flüssigen Zustand über, und kann dann ohne bemerkbare Veränderung bis auf 200^0 erhitzt werden. Wird das bei 130^0 wieder fest gewordene Phloridzin in kochendem Wasser gelöst, so krystallisirt es wieder mit seinem ganzen Wassergehalte. Auch das bei 200^0 geschmolzene hat noch alle Eigenschaften des Phloridzins. Frisch geschmolzen ist dasselbe weniger löslich in Wasser, und setzt sich aus der Lösung als weisses, amorphes Pulver ab. Wird es aber einige Zeit mit Wasser gekocht, so krystallisirt es wieder wie das nicht geschmolzen gewesene *(Stass).*

§. 963. *Zersetzungen.* 1) Wird das Phloridzin über 200^0 erhitzt, so kommt die Substanz in lebhaftes Kochen; es entweicht Wasser und sie nimmt eine dunkelrothe Färbung an. Wird die Hitze auf 310^0 gesteigert, so bilden sich die gewöhnlichen Destillationsprodukte der Stickstoff-freien Substanzen *(Stass).* Nach *Mulder* verwandelt sich das Phloridzin bei 235^0 in Wasser und *Rutilin.*

2) *Salpetersäure* löst im *verdünnten Zustande* das Phloridzin anfangs ohne Zersetzung auf, und erst nach längerer Zeit wird dasselbe zerstört. *Concentrirte Salpetersäure* zerstört es augen-

filtrirt, der klaren, gelbgefärbten Flüssigkeit der Farbstoff durch Bleioxydhydrat entzogen, und der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird verdunstet, und der Rückstand mit Aether ausgewaschen.

Eigenschaften. Das Rhamnin ist ein fast Farb-loses, krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack und in Weingeist, Wasser und Aether löslich. Werden die Lösungen der Luft ausgesetzt, so nehmen sie schnell eine gelbe Farbe an. *Salpetersäure*, *Chromsäure*, *doppelt chromsaures Kali*, *Braunstein etc.* verwandelt das Rhamnin schnell in Rhamneïn (Xanthorhamnin). *Alkalien* geben ihm gleich eine dunkelbraune Färbung; ebenso Baryt- und Kalkwasser *(Preisser)*.

§. 944. *Chrysorhamnin* (Rhamneïn) $C_{23}\ H_{11}\ O_{11}$. Das Chrysorhamnin wird den grünen, unreifen Beeren durch Aether entzogen. Dasselbe besitzt eine schöne Gold-gelbe Farbe, und kann in glänzenden, Stern-förmigen, kurzen, Seiden-glänzenden Nadeln erhalten werden. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether und scheidet sich aus der ätherischen Lösung wieder unverändert aus. Die Lösung reagirt nicht sauer. *Kane* fand das bei 160° getrocknete Chrysorhamnin zusammengesetzt aus:

				gefunden.	
23 At. Kohlenstoff	138	58,23		58,23	57,81
11 „ Wasserstoff	11	4,64		4,77	4,64
11 „ Sauerstoff	88	37,13		37,00	37,55
	237	100,00		100,00	100,00.

Wird Chrysorhamnin mit Wasser bei Zutritt der Luft gekocht, so verwandelt es sich in Xanthorhamnin.

	1 At. Chrysorhamnin	$C_{23}\ H_{11}\ O_{11}$
+	1 „ Wasser	$H\ O$
	2 „ Sauerstoff	O_2
=	1 „ Xanthorhamnin	$C_{23}\ H_{12}\ O_{14}$.

Chrysorhamnin-Bleioxyd. Wird zu einer weingeistigen Lösung von Chrysorhamnin eine Lösung von Bleizucker gesetzt, so entsteht ein schöner, gelber Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet aus:

23 At.	Kohlenstoff	138	29,98	29,62
11 „	Wasserstoff	11	2,39	2,19
11 „	Sauerstoff	88	19,11	19,59
2 „	Bleioxyd	223	48,52	48,60
		460	100,00	100,00.

besteht. Wird statt Bleizucker Bleiessig zur Fällung angewandt, so enthält der gelbe Niederschlag 3 At. Bleioxyd *(Kane)*.

§. 945. *Xanthorhamnin* $C_{23} H_{12} O_{14}$. Das Xanthorhamnin findet sich nach *Kane* in den dunkelfarbigen persischen Beeren und es kann dasselbe durch kochendes Wasser entzogen werden. Es bildet sich beim Kochen des Chrysorhamnins mit Wasser (siehe oben). Dasselbe löst sich mit Oliven-grüner Farbe, und nach dem Abdampfen bleibt das Xanthorhamnin als dunkle, Extract-artige Masse zurück, die in Aether unlöslich ist, sich aber leicht in Wasser und Weingeist löst. *Kane* fand das bei 160° getrocknete Xanthorhamnin zusammengesetzt aus:

				Gefunden.
23 At.	Kohlenstoff	138	52,67	52,55
12 „	Wasserstoff	12	4,58	5,15
14 „	Sauerstoff	112	42,75	42,30
		262	100,00	100,00 *).

Xanthorhamnin-Bleioxyd. Mit Bleizucker gibt die Xanthorhamninlösung eine Verbindung, welche 2 At., und mit Bleiessig eine andere, welche 3 At. Bleioxyd enthält. Die Verbindungen bestehen bei 100° nach *Kane* aus:

				Gefunden.
23 At.	C	138	26,93	26,58
15 „	H	15	2,93	7,86
17 „	O	136	26,54	25,97
2 „	PbO	223	43,60	45,36
		512	100,00	100,00.

$2 PbO, C_{23} H_{12} O_{14} + 3$ aq.

			Gefunden.	
23 At.	C	21,20	21,89	22,07
18 „	H	2,76	3,06	2,82
20 „	O	24,57	23,75	23,73
3 „	PbO	51,47	51,30	51,38
		100,00	100,00	100,00.

$3 PbO, C_{23} H_{12} O_{14} + 6$ aq.

---

*) Das im Luft-leeren Raume getrocknete Xanthorhamnin enthält noch 15 At. und das bei 100° getrocknete 1 At. Wasser oder:

			Gefunden.
23 At.	C	34,78	34,74
27 „	H	6,80	6,93
29 „	O	58,42	58,33
		100,00	100,00.

$C_{23} H_{12} O_{14} + 15$ aq.

			Gefunden.	
23 At.	C	50,92	49,97	51,20
13 „	H	4,80	5,18	5,28
15 „	O	44,28	44,85	43,52
		100,00	100,00	100,00.

$C_{23} H_{12} O_{14} +$ aq.

§. 946. Das *Rhamnin*, welches *Fleury* aus den grünen Beeren von Rhamnus carthartica durch Auskochen mit Wasser erhalten hat (es scheidet sich aus der kochenden Lösung nach dem Erkalten aus, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt), besitzt folgende Eigenschaften; Es krystallisirt in Körnern oder leichten Flocken Blumenkohl-artig und bisweilen auch in feinen Nadeln. Es besitzt eine blassgelbe Farbe und einen eigenthümlichen, nicht pikanten Geschmack, ist unlöslich in Aether und kaltem Weingeist, aber leicht löslich in kochendem. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, und auch in kochendem quillt es nur auf, ohne sich zu lösen. Von der *Salpetersäure* wird es mit gelber Farbe aufgenommen, und durch Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt. Wird die Lösung erhitzt, so bildet sich Kleesäure, eine bittere und eine neue krystallinische Substanz, welche sich nach dem Verdunsten der Lösung in gelben, harzen, Farrenkraut-artig gruppirten Nadeln ausscheidet, in Weingeist und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber schwer löslich sind. Die gelb gefärbten Lösungen werden durch Schwefel- und Salzsäure sogleich entfärbt. Die Lösung gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxyd*, *Kali*, *Natron*, *Bleizucker* etc. keinen Niederschlag. In *Ammoniak* lösen sich die gelben Krystalle mit Safran-gelber Farbe auf. Wird die Lösung an der Sonne verdunstet, so scheiden sich Gold-gelbe Krystalle aus, während eine nicht krystallisirbare, Orange-farbige Masse zurückbleibt.

Schwefelsäure und *Salzsäure* lösen das Rhamnin mit gelber Farbe auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dasselbe wieder unverändert aus. *Kali* löst es mit Safran-gelber Farbe. Die Lösung besitzt einen Zucker-ähnlichen Geschmack. *Ammoniak*, *kohlensaures Kali* und *Natron* lösen es ebenfalls mit schön gelber Farbe, und durch einige Tropfen Schwefelsäure wird es wieder aus der Lösung gefällt.

Rutin.

Rutinsäure.

$C_{12}\ H_6\ O_6 + 2$ aq. bei 100^0 getrocknet.

Atomgewicht: H = 1 . 144. O = 100 . 1800.

100 Theile:	C 50,04	H 5,54	O 44,42.
Gefunden:	C 50,34	H 5,55	O 44,11.
„	C 50,27	H 5,54	O 44,19.

A. Weiss: Pharmaceutisches Centralblatt 1842; 903.

A. Bornträger: Annal. der Pharmaz. 53; 385.

§. 947. *Vorkommen und Darstellung.* Das Rutin findet sich in der Gartenraute (Ruta graveolens); es wurde zuerst von *Weiss* dargestellt, und von *Bornträger* analysirt. Die getrockneten Blätter der Gartenraute werden mit kochendem Essig eine halbe

Stunde lang heiss digerirt, die Flüssigkeit abgepresst und einige Wochen lang stehen gelassen. Das unreine Rutin, welches sich während dieser Zeit absetzt, wird mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit dem vierfachen Gewichte, mit gleich viel Wasser verdünnter, reiner Essigsäure gekocht und heiss filtrirt. Nach einigen Tagen scheidet sich der grösste Theil der Rutinsäure wieder krystallinisch aus, und wird durch Auflösen in kochendem Weingeist, Behandlung mit Thierkohle etc. gereinigt.

§. 948. *Eigenschaften.* Das Rutin ist ein krystallinisches, grünlich-gelbes Pulver, welches unter dem Microscop aus concentrisch-vereinigten Prismen erscheint. Es ist Geschmack-los. Nach *Weiss* lösen 100 Theile kaltes Wasser ungefähr 4 Theile und 100 Theile kochendes Wasser 8 Theile Rutin auf. In kaltem, absolutem Weingeist ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich in kochendem Weingeist von 76 % leicht auf. Auffallend ist, dass sich aus den heissen concentrirten Lösungen das Rutin nach dem Erkalten nur langsam wieder ausscheidet. Die Lösungen reagiren sauer. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es ganz unlöslich.

§. 949. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Wird das Rutin an offener Luft erhitzt, so schmilzt es, verbreitet einen Geruch nach Caramel und verbrennt mit Flamme. Im Oelbade erhitzt, schmilzt es bei 180⁰ zu einem gelben, zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren, und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Bei 220⁰ sublimirt ein kleiner Theil zu gelben Tröpfchen, und bei 243⁰ verkohlt es.

2) *Concentrirte Mineralsäuren* lösen es mit gelber und braunrother Farbe auf, und Wasser schlägt es wieder unverändert nieder. Ebenso verhalten sich Essigsäure, Kleesäure, Weinsäure etc. (*Weiss*). Nach *Weiss* verbindet sich das Rutin mit *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* zu krystallisirbaren, gelben, leicht löslichen Verbindungen. *Bornträger* konnte jedoch mit den Alkalien und alkalischen Erden keine bestimmte, krystallisirbare Verbindungen erhalten, obgleich es sich in denselben leicht mit rothgelber Farbe löst. Die *alkalische Lösung* des Rutins färbt sich an der Luft dunkler, und während des Abdampfens scheidet sich ein brauner, Humus-artiger Körper ab. Ebenso verhält sie sich zu einer weingeistigen Kalilösung. Wird in die weingeistige Lösung des *Rutinkalis* Kohlensäure geleitet, so bleibt das Rutin unverändert in der Lösung. Die *ammoniakalische Lösung* hinterlässt nach *Bornträger* nach dem Verdunsten reines Rutin. Eine weingeistige Lösung von *Chlorcalcium* gibt mit einer weingeistigen Rutinlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, der

aber nach verschiedenen Bereitungen eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. *Chlorzinn* erzeugt einen gelben, und *Kupfersalze* einen grünen Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* wird von Rutin reducirt.

Rutin-Bleioxyd. Eine Auflösung von Rutin gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen Orange-gelben Niederschlag, ähnlich dem chromsauren Kali, welcher bei abgehaltener Luft bei 100° getrocknet nach *Bornträger* aus:

				Gefunden.	
12	At.	Kohlenstoff	30,34	30,20	30,37
6	,,	Wasserstoff	2,52	2,46	2,63
6	,,	Sauerstoff	20,19	20,32	19,05
2	,,	Bleioxyd	46,91	47,02	47,05
			100,00	100,00	100,00.

besteht.

Spiraeain.

Spiraeasäure.

100 Theile: C 59,62 H 5,32 O 35,06.
,, C 59,94 H 5,14 O 34,94.

Löwig und *Weidmann.*

§. 950. *Vorkommen und Darstellung.* Das Spiräain findet sich in den Blüthen der Spiraea Ulmaria. Die getrockneten Blumen werden mit Aether ausgezogen, und vom Auszug der Aether grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser vermischt und, nach der Trennung vom ausgeschiedenen Fett, in heissem Weingeist gelöst. Aus der klaren, vom Fett befreiten weingeistigen Lösung scheidet sich das Spiräain nach dem Verdunsten in reinem Zustande aus.

§. 951. *Eigenschaften.* 1) Das Spiräain erscheint als ein grünlich-gelbes, krystallinisches Pulver von eigenthümlich bitterm, der Spiräa ähnlichen Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in Aether. Die Auflösungen besitzen im concentrirten Zustande eine dunkelgrüne und im verdünnten eine gelbe Farbe.

§. 952. *Zersetzungen.* In höherer Temperatur wird das Spiräain zersetzt, es schmilzt, wird braun und schwarz. *Verdünnte Salpetersäure* greift das Spiräain bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; beim Erwärmen wird es unter schwacher Gasentwicklung mit rother Farbe gelöst. *Rauchende Salpetersäure* löst es

unter schwacher Gasentwicklung auf. Es entsteht eine rothe Flüssigkeit, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser das Spiräain grösstentheils unverändert niederfällt. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so entfärbt sie sich, und beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann kein Niederschlag. Wird die wässrige Lösung abgedampft, so bleibt eine hellgelbe, nicht krystallisirbare Masse zurück, welche sich in Wasser löst, stark sauer reagirt, aber mit *Kalksalzen* keinen Niederschlag hervorbringt. Mit *Bleisalzen* und *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entstehen gelbe Präcipitate; nicht gefällt werden: *salpetersaures Silberoxyd* und *Sublimat.*

Wird das Spiräain mit *Braunstein* oder *chromsaurem Kali*, Wasser und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. *Brom* wirkt lebhaft auf das Spiräain ein; es bildet sich Bromwasserstoffsäure und eine Orange-rothe Substanz, welche in der Wärme zusammenbackt. Wasser färbt sich damit schwach Rosen-roth. Weingeist löst zuerst eine dunkelrothe Substanz auf, die aber nur in geringer Menge vorhanden und leicht zersetzbar ist, denn die weingeistige Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit. Wird die rothe weingeistige Lösung schnell von dem Ungelösten abgegossen, so wird, wenn der Rückstand mit Weingeist gekocht wird, eine gelbe Lösung erhalten, während ein in Weingeist unlöslicher Körper zurückbleibt, welcher aber in Aether löslich ist. Durch weitere Einwirkung des Broms auf den in Weingeist unlöslichen Körper wird derselbe zuletzt ganz in die in Weingeist lösliche Verbindung verwandelt. Dieser Stoff schmilzt in kochendem Wasser und besitzt einen Geruch nach Bromspiroylsäure. Alkalien greifen ihn nicht an. *Schwefelsäure* löst das Spiräain bei gewöhnlicher Temperatur mit tief grün-gelber Farbe auf. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird es wieder unverändert niedergeschlagen. In hoher Temperatur entweicht schweflige Säure. *Salzsäure* löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Spiräain auf; beim Kochen nimmt die Salzsäure eine gelbe Farbe an.

§. 953. *Verbindungen. Wässriges Kali* und *Ammoniak* lösen das Spiräain mit gelber Farbe auf. Es scheidet in der Wärme die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali. Säuren schlagen aus den alkalischen Lösungen das Spiräain wieder unverändert nieder. Seine weingeistige Lösung gibt mit *Barytwasser* einen gelben, mit *schwefelsaurer Thonerde* einen gelben, mit *Eisenoxydsalzen* einen schwarzen, mit *Zinkoxydsalzen* einen gelben, und mit *Bleizucker* einen Orange-rothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen braun erscheint. *Kupfersalze* werden Gras-grün

gefällt. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt keine Reaction hervor; aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniak löst. *Sublimat* bewirkt ebenfalls nur nach Zusatz von Ammoniak einen voluminösen, gelben Niederschlag, der durch einen Ueberschuss von Ammoniak dunkelgelb wird. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* gibt im Anfang einen gelb-braunen, später dunkelbraun werdenden, und *Brechweinstein* einen Citronen-gelben Niederschlag. *Chlorgold*, *Chlorplatin* und *Gerbstoff* sind ohne Reaction.

Wird die *Bleiverbindung* in Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine saure Flüssigkeit erhalten, welche bei der Destillation keine Spur einer flüchtigen Säure liefert. Wird die Flüssigkeit verdunstet, so bleibt eine glänzende, braune, spröde Masse, welche in dünnen Blättchen durchscheinend ist, sich in Wasser und Weingeist leicht löst, und stets sauer reagirt. Bleisalze werden von dieser Säure nicht mehr roth, sondern gelb niedergeschlagen. Aus dem rückständigen Schwefelblei kann durch kochenden Weingeist noch etwas reines Spiräain ausgezogen werden, welches aber schon eine dunklere Farbe besitzt.

§. 954. *Aethokirrin.* Ein gelber Farbstoff, den *Riegel* aus den Blumen von Linaria vulgaris ausgezogen hat (Pharmaceutisches Centralblatt 1843; 454). Das Weingeistextract der Blumen wird mit kaltem Wasser ausgezogen, und der Rückstand in Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird wieder verdunstet, und der Rückstand mit Aether behandelt; aus der ätherischen Lösung wird der Farbstoff durch Verdunsten in Krystallen erhalten. Das Aethokirrin ist gelb, Geruch- und Geschmack-los, in Wasser und fetten Oelen wenig, aber leicht in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen mit blassgelber Farbe löslich. *Reines Kali* und *Natron* lösen es mit rother Farbe auf, und Säuren schlagen es wieder gelb nieder. *Reines Ammoniak* und *kohlensaures Kali* lösen es mit dunkelgelber und *concentrirte Mineralsäure* mit rother Farbe auf, die allmälig in Gelb geht. Die concentrirte wässrige Lösung des Aethokirrins gibt mit *Chlorzinn* einen Pomeranzen-gelben, mit *Bleizucker* einen gelb-rothen, mit *Kupfersalzen* einen grün-gelben und die ammoniakalische Lösung mit *Alaun* einen hellgelben Niederschlag.

§. 955. *Californin.* In der Rinde von China california fand *Winckler* (Buchner's Repert. 32; 20) durch Extration mit Wasser etc. einen Gold-gelben, nicht krystallinischen Stoff, welcher sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe löst, unlöslich ist in Aether, einen bittern Geschmack besitzt, und in der wässrigen Lösung durch *Chloreisen*, *Chlorquecksilber*, *Chlorplatin* und *essigsaures Bleioxyd* nicht gefällt wird.

Crocin (Polychroit, Safrangelb). Der gelbe Farbstoff des Safrans

(Crocus sativus) ist noch nicht im reinen Zustand dargestellt worden. Wird das wässrige Extract mit Weingeist ausgezogen, und die weingeistige Lösung verdunstet, so bleibt das Safrangelb zurück, welchem durch Behandlung mit Aether nach *Henry* anhängendes Oel entzogen werden kann. Dasselbe ist eine dunkel rothgelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse von starkem Honig-Geruch und bitterm Safran-Geschmack. Vom Oele befreit ist es in der Masse Scharlachroth, Geruch-los, schmeckt wenig bitter, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether mit gelber Farbe. Soll Stickstoff enthalten.

Datiscagelb. Aus den Blättern und jungen Stengeln von Datisca cannabina lässt sich eine braungelbe, durchscheinende, bitter schmekende Masse ausziehen, welche sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe löst. Die Lösung wird durch Säuren blasser und durch Alkalien dunkler gefärbt. *Alaun* erzeugt einen gelben Niederschlag. *Bleizucker* und *Quecksilbersalze* bewirken keine Fällung.

§. 956. *Evonymin* wurde von *Riederer* (Buchner's Repert. 44; 1) aus dem fetten Oele der Beeren von Evonymus europaeus (Spindelbaum) dargestellt. Das durch Auspressen erhaltene Oel wird in Aether und Weingeist gelöst, und die Lösung mit reiner Bittererde zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist verdunstet, und das Zurückgebliebene mit Aether behandelt. Das Evonymin krystallisirt nach der freiwilligen Verdunstung der ätherischen Lösung in gelben, kleinen, Warzen-förmigen Krystallen, und besitzt einen durchdringend bittern Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich.

Quajacin. In der Rinde und dem Holze des Quajakbaumes (Quajacum officinale) ist nach *Trommsdorff* (dessen Journal 21; 1) eine dunkelgelbe, feste, Geruch-lose, sehr kratzend schmeckende, Luftbeständige, indifferente Substanz enthalten, welche in heissem Wasser und Weingeist löslich und in Aether unlöslich ist, und auf die meisten Metallsalze nicht reagirt.

Nach *Landerer* (Buchner's Repert. 52; 94) setzen sich aus der weingeistigen Tinctur des Quajakholzes Nadel-förmige Krystalle ab, welche Geruch-los sind, einen bitterlich-scharfen, brennenden, aromatischen Geschmack besitzen, Lakmus röthen, und sublimirbar sind. Sie sind in Wasser, kaltem Weingeist und Aether unlöslich, lösen sich aber in kochendem Weingeist, und scheiden sich nach dem Erkalten in weissen, Stern-förmigen Krystallen ab. *Chlor* verwandelt die Krystalle in eine gelbliche, Salben-artige Masse. *Concentrirte Salpetersäure* und *Schwefelsäure* färben sie lebhaft Gras-grün.

Gummi Guttae sehe man im 2ten Bande: Harze.

§. 957. *Fustin* (Fiset-gelb). Im Holz von Rhus cotinus (Fiset oder Visetholz, Peruckenbaum) enthalten. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht, und der Gerbstoff durch Leim gefällt. Hierauf wird das Decoct bis zur Trockniss verdunstet, und der Rückstand mit Aether behandelt, die ätherische Lösung wird mit Wasser vermischt, der Aether abdestillirt, und der Farbstoff durch Bleioxydhydrat ausgefällt, die

gelbe Bleiverbindung wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene Farb-lose Flüssigkeit verdunstet. Das Fustin krystallisirt in kleinen, gelblich-weissen Krystallen, ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und schmeckt bitter. Die Lösungen färben sich an der Luft schnell gelb unter Bildung von *Fustein*. *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* lösen es mit gelber Farbe. *Schwefelsaures Eisenoxyd* gibt einen dunkel Oliven-grünen und *essigsaures Bleioxyd* einen weissen Niederschlag. *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* lösen sogleich unter rascher Absorption von Sauerstoff mit schön rother Farbe.

§. 958. *Xanthophyll* (Blattgelb). Das Blattgelb wurde von *Berzelius* aus den nicht getrockneten gelben Blättern von Pyrus communis gewonnen. Das gelbe Herbstlaub wird in einem Gefässe mit Weingeist von 0,833 spez. Gewicht, welches ganz angefüllt sein muss, bei abgehaltener Luft mehrere Tage digerirt. Der Weingeist wird hierauf abgegossen, und die Blätter noch 2 bis 3 Mal mit frischem Weingeist behandelt. So wie die Luft mit den Blättern in Berührung kommt, nehmen sie eine braune Farbe an. Der Weingeist wird hierauf zu ⅘ abdestillirt, und der Rückstand langsam erkalten gelassen; das Blattgelb setzt sich in Verbindung mit etwas Harz und Fett in gelben, schmierigen Körnern ab. Das Fett wird durch etwas Kalilauge entzogen, der gelbe Farbstoff sodann in Weingeist gelöst, und mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung vermischt. Es bildet sich ein unbedeutender, anfangs weisser und später braun werdender Niederschlag, von welchem die gelbe, weingeistige Flüssigkeit getrennt wird. Nachdem aus derselben das Blei durch Salzsäure getrennt ist, wird sie mit etwas Wasser vermischt, und der Weingeist abdestillirt; aus dem Rückstande scheidet sich das Blattgelb aus. Dasselbe erscheint als ein dunkelgelbes Fett von schmieriger Consistenz; es schmilzt zwischen 40 und 50° und wird beim Erkalten durchsichtig. In Wasser ist es unlöslich; wird das geschmolzene, durchsichtige Blattgelb in Wasser gelegt, so wird es undurchsichtig, blassgelb und scheint darin aufzuschwellen, als wenn es sich mit Wasser vereinigte. In Weingeist löst es sich in geringer Menge und in Aether in allen Verhältnissen. Im Sonnenlichte entfärbt sich das Blattgelb vollständig. Bei der trocknen Destillation entsteht ein bräunliches Oel, und im Rückstand bleibt Kohle. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt es sogleich braun. Von reiner *Kalilauge* wird es in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst; die Lösung wird schnell am Lichte gebleicht. Säuren schlagen es wieder mit gelber Farbe nieder; es zeigt aber im gefällten Zustande keine Eigenschaften der fetten Säuren. In *kohlensauren Alkalien* ist das Blattgelb in der Kälte nicht löslich (man vergl. Chlorophyll).

§. 959. *Die Farben der Blüthen* sind bis jetzt noch sehr wenig untersucht. *Clamor Marquart* hat zu beweisen gesucht, dass in der Knospe die Blumenblättchen alle ursprünglich grün seien, und dass durch den Lebensprozess aus dem grünen Farbstoff zwei neue Farbstoffe gebildet werden, welche die Färbung aller Blumen bedingen sollen; der

eine dieser Farbstoffe sei blau, der andere gelb. Der blaue Farbstoff oder das Anthokyan (von ἄνθος Blume, und κυανος blau) soll entstehen, wenn dem Grün die Elemente des Wassers entzogen, und der gelbe oder das Anthoxanthin, wenn dasselbe noch Wasser aufnehme etc. Den Blumenblättern kann der Farbstoff durch Digestion mit 85prozentigem Weingeist entzogen werden, wenn sie mit demselben einige Tage bei 12—15° digerirt werden. Nach dem Abdampfen bleibt der Farbstoff meist Extract-artig zurück. Der Farbstoff der *blauen Blumen* ist blau, violett oder röthlich, löst sich in Wasser und Wasser-haltigem Weingeist, und ist unlöslich in Wasser-freiem Weingeist, Aether und fetten Oelen. Säuren färben die Lösung roth. Wird in die saure Lösung eine Stange Zink gestellt, so wird sie entfärbt; sie färbt sich aber wieder bei Zutritt der Luft. Salzbasen bewirken eine grüne Färbung.

Der Farbstoff der *gelben Blumenblätter*. Derselbe ist theils löslich, theils unlöslich in Wasser und Weingeist, und wird von Schwefelsäure tief dunkelblau gefärbt. Aus den Blüthen von Narcissus Tacetta hat *Robiquet* durch Aether einen gelben Farbstoff in Krystallen gewonnen, welcher sich sublimiren lässt. Werden die *rothen Blumenblätter* von Papaver rhoeas mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natron ausgezogen, so entsteht eine rothe Lösung. Reines Kali färbt dieselbe grün, Salzsäure hellroth. Rothe Rosenblätter werden durch Alkalien grün und durch Säuren dunkler roth gefärbt.

Phloridzin.

Wasserfrei: $C_{21}\ H_{11}\ O_8 = C_{63}\ H_{33}\ O_{24}$.
Atomgewicht: H = 1 . 201. O = 100 . 2512,5.
100 Theile: C 62,66 H 5,42 O 31,92 *).

Köninck: Annal. der Pharmaz. 15; 75.
Petersen: ibid. 15; 178.
Erdmann: Erdm. und March. Journal 8; 100.
Stass: ibid. 17; 273.
Mulder: ibid. 17; 309.
Marchand: ibid. 17; 309.
Liebig: Annal. der Pharmaz. 30; 217.

§. 960. *Vorkommen.* Das Phloridzin wurde von *de Köninck* in der Wurzelrinde von Pyrus malus und von andern Spezies

*) Das Phloridzin wurde von *Köninck*, *Petersen*, *Erdmann*, *Stass*, *Mulder* und *Marchand* analysirt. Die Resultate dieser Chemiker stimmen meistens mit einander überein, aber sie weichen in der Formel für das Phloridzin von einander ab. *Köninck* gibt für das geschmolzene Phloridzin die Formel: $C_{14}\ H_9\ O_9$, *Petersen:* $C_{16}\ H_{10}\ O_8$. *Stass* legt für alle seine Verbindungen

dieser Familie, so in der Wurzelrinde vom Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaum entdeckt (daher sein Name von φλοία, Rinde und ῥίζα Wurzel). *Stass* unterwarf das Phloridzin einer gründlichen chemischen Untersuchung. Das Phloridzin kommt mit dem Salicin insofern überein, dass es unter Mitwirkung von verdünnten

---

die Formel: $C_{32}\ H_{21}\ O_{18} = C_{32}\ H_{15}\ O_{12} + 6$ aq. für das krystallisirte Phloridzin zu Grunde. *Mulder* hat die Formel: $C_{21}\ H_{15}\ O_{12} = C_{21}\ H_{11}\ O_8 + 4$ aq. vorgeschlagen, und *Marchand* hat gezeigt, dass diese Formel auf alle von *Stass* dargestellten Verbindungen besser passt, als die von *Stass* gegebene. *Liebig* hält die Formel: $C_{42}\ H_{23}\ O_{18} + 6$ aq. für die richtige. Das krystallisirte *Phloridzin* verliert nach *Stass* und *Mulder* beim Schmelzen die Hälfte Wasser und besteht dann nach *Stass* aus: $C_{32}\ H_{15}\ O_{12} + 3$ aq. und nach *Mulder* aus: $C_{21}\ H_{11}\ O_8 + 2$ aq. Nach *Liebig* entweicht beim Schmelzen nur 1/3 Wasser und die Formel für das geschmolzene Phloridzin ist nach ihm: $C_{42}\ H_{23}\ O_{18} + 4$ aq. Es ist schwer zu entscheiden, ob die Formel von *Mulder* oder die von *Liebig* den Vorzug verdient, indem die berechneten Resultate nach beiden gleich gut mit den gefundenen übereinstimmen. Nach der *Mulder*'schen Formel kommt die Umwandlung des Phloridzins in Phloridzeïn ganz mit der Umwandlung des Orcins in Orceïn überein. Im Texte ist die Formel von *Mulder* zu Grunde gelegt. Die wichtigsten gefundenen Resultate sind folgende:

Krystallisirtes Phloridzin $= C_{21}\ H_{11}\ O_8 + 4$ aq.

		Stass.				Mulder.	
21 At. C	53,65	53,8	54,0	54,2	45,1	53,54	53,98
15 „ H	6,24	6,1	6,2	6,0	6,2	6,08	6,12
12 „ O	40,11	40,1	39,8	39,8	39,7	40,38	39,90
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00.

Geschmolzenes Phloridzin $= C_{21}\ H_{11}\ O_8 + 2$ aq.

		Stass.			Mulder.	
21 At. C	58,00	58,2	58,6	58,1	57,37	57,35
13 „ H	5,86	5,7	5,7	5,6	5,06	5,05
10 „ O	36,14	36,1	35,7	36,3	36,97	36,60
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00.

(für beide Tabellen:) C = 6,13.

Wasserfreies Phloridzin in Verbindung mit Basen $= C_{21}\ H_{11}\ O_8$.
Berechnet aus der Bleiverbindung.

		Gefunden.		
21 At. C	63,13	63,5	63,13	62,6
11 „ H	5,39	5,1	5,27	5,4
8 „ O	31,48	35,4	36,60	32,0
	100,00	100,0	100,00	100,0.

Stass. C = 6,13.

Säuren in Zucker und Phloretin zerfällt. In seinem Verhalten zum Ammoniak und zum Sauerstoff gleicht es dem Orcin.

§. 961. *Darstellung.* Die frische Wurzelrinde wird mit schwachem Weingeist 8 bis 10 Stunden lang bei 50° digerirt, und von dem erhaltenen Infusum der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Rückstande das Phloridzin in Krystallen aus. Dieselben werden in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung durch Blutkohle entfärbt. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Phloridzin in Krystallen aus.

§.. 962. *Eigenschaften.* Das Phloridzin krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Seiden-glänzenden Nadeln und Tafeln von weisser, etwas ins Gelbe gehender Farbe. Es löst sich leicht in Weingeist und Aether, und in jedem Verhältniss in kochendem Wasser; 1000 Theile kaltes aber lösen nur 1 Theil Phloridzin auf. Es ist Geruch-los, schmeckt zuerst bitter, dann adstringirend, und besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,4298. Es schmilzt bei 106° und verliert dabei die Hälfte seines Krystallwassers (s. Note). Bei 109° ist es vollkommen flüssig, und gleicht dann einem flüssig gewordenen Farb-losen Harze. Ist die Schmelzung vollständig erfolgt, so geht es bei gesteigerter Temperatur wieder in den festen Zustand über; bei 130° ist es vollkommen hart und besitzt das Ansehen von arabischem Gummi. Bei 158 bis 160° geht es wieder in den flüssigen Zustand über, und kann dann ohne bemerkbare Veränderung bis auf 200° erhitzt werden. Wird das bei 130° wieder fest gewordene Phloridzin in kochendem Wasser gelöst, so krystallisirt es wieder mit seinem ganzen Wassergehalte. Auch das bei 200° geschmolzene hat noch alle Eigenschaften des Phloridzins. Frisch geschmolzen ist dasselbe weniger löslich in Wasser, und setzt sich aus der Lösung als weisses, amorphes Pulver ab. Wird es aber einige Zeit mit Wasser gekocht, so krystallisirt es wieder wie das nicht geschmolzen gewesene *(Stass)*.

§. 963. *Zersetzungen.* 1) Wird das Phloridzin über 200° erhitzt, so kommt die Substanz in lebhaftes Kochen; es entweicht Wasser und sie nimmt eine dunkelrothe Färbung an. Wird die Hitze auf 310° gesteigert, so bilden sich die gewöhnlichen Destillationsprodukte der Stickstoff-freien Substanzen *(Stass)*. Nach *Mulder* verwandelt sich das Phloridzin bei 235° in Wasser und *Rutilin.*

2) *Salpetersäure* löst im *verdünnten Zustande* das Phloridzin anfangs ohne Zersetzung auf, und erst nach längerer Zeit wird dasselbe zerstört. *Concentrirte Salpetersäure* zerstört es augen-

blicklich; es entwickelt sich Stickoxyd, Kohlensäure; zugleich bildet sich Kleesäure und eine dunkelrothe Substanz, das *Nitrophloretin*, welches sich jedoch nicht unmittelbar aus dem Phloridzin zu bilden scheint (s. Phloretin). Wird dasselbe mit *Braunstein* oder *chromsaurem* Kali und Schwefelsäure destillirt, so entweichen Ameisensäure und Kohlensäure. *Chlor* und *Brom* verwandeln es unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in eine harzige, in Wasser unlösliche und in Weingeist lösliche Masse.

3) *Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure* und *Jodwasserstoffsäure* lösen das Phloridzin sowohl im concentrirten als verdünnten Zustande ohne Zersetzung auf. Wirken aber die Säuren längere Zeit ein, so zerfällt das Phloridzin in *Zucker* und *Phloretin.*

3 At. Phloridzin	$C_{63}\ H_{33}\ O_{24}$	= {	1 At. Phloretin	$C_{51}\ H_{26}\ O_{17}$
3 „ Wasser	$H_3\ O_3$		1 „ Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	$C_{63}\ H_{36}\ O_{27}$.			$C_{63}\ H_{36}\ O_{27}$.

4) Wird das Phloridzin der gleichzeitigen Wirkung von *Luft*, *Ammoniak* und Wasser ausgesetzt, so geht es in *Phloridzeïn* über, welches mit Ammoniak in Verbindung tritt:

	1 At. Phloridzin	$C_{21}\ H_{11}\ O_8$
+ {	5 „ Sauerstoff	O_5
	1 „ Wasser	$H\ O$
	1 „ Ammoniak	$N\ H_3$
=	1 „ Phloridzeïn	$N\ C_{21}\ H_{15}\ O_{14}$.

Bei längerer Einwirkung der Luft wird das Phloridzeïn zerstört unter Bildung anderer Produkte. Eine kochende *concentrirte Kalilösung* scheint das Phloridzin wie die Säuren zu zersetzen, nur wird der abgeschiedene Zucker in eine schwarze Masse verwandelt (*Stass*).

§. 964. *Verbindungen.* Die *Alkalien* verbinden sich mit dem Phloridzin in bestimmten Verhältnissen, und lösen es leicht auf. Die Auflösungen sind blassgelb, und halten sich vor der Luft geschützt sehr lange; nach Monaten kann durch Säuren noch unverändertes Phloridzin abgeschieden werden. Die *Kalkverbindung* wird erhalten, wenn Phloridzin, Kalkhydrat und Wasser zusammengebracht, und die erhaltene filtrirte Lösung im Luft-leeren Raume abgedampft wird. Diese Verbindung enthält auf 3 At. Phloridzin 4 At. Kalk. Dieselbe Zusammensetzung hat auch die *Barytverbindung* (nach *Liebig* besteht die Kalkverbindung aus: $C_{42}\ H_{23}\ O_{18} + 3\ Ca\ O + 3$ aq. und die Barytverbindung

aus: $2\,(C_{42}\,H_{23}\,O_{18}) + 5\,BaO + 4$ aq.) Die Kalkverbindung hat die Eigenschaft eine grosse Menge Kupferoxydhydrat aufzulösen.

Phloridzin-Bleioxyd. In eine kochende Lösung von Phloridzin wird Bleiessig, aber mit der Vorsicht gebracht, dass das Phloridzin im Ueberschuss vorhanden bleibt. Der erhaltene gelblich-weisse Niederschlag verliert erst bei 140⁰ sein Wasser vollständig und besteht dann nach *Mulder* aus:

$$3\,PbO + C_{21}\,H_{12}\,O_9.$$

Wird zu einer Auflösung von *Eisenchlorid* eine Lösung von Phloridzin gesetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne, dunkel violett-rothe Farbe an.

§. 965. *Phloretin* $C_{51}\,H_{26}\,O_{17}$. *Darstellung und Eigenschaften.* Phloridzin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 80 bis 90⁰ erwärmt. Während des Erkaltens scheidet sich das Phloretin krystallinisch aus. Dasselbe ist weiss, krystallisirt in kleinen Blättchen, besitzt einen süssen Geschmack, ist in kaltem Wasser kaum, und auch in kochendem, so wie in Wasser-freiem Aether schwer löslich. Dagegen löst es sich in jedem Verhältniss in Weingeist, Holzgeist und kochendem Essigsäurehydrat, und scheidet sich aus den Lösungen in kleinen, glänzenden Krystallen ab.

Zersetzungen. Wird das Phloretin auf 160⁰ erhitzt, sowohl für sich als in Verbindung mit Bleioxyd, so verliert es kein Wasser; bei 180⁰ schmilzt es und bei höherer Temperatur erleidet es eine vollständige Zersetzung. *Concentrirte* und *verdünnte Salpetersäure* verwandeln das Phloretin in *Nitrophloretin* (Phloretinsäure).

	1 At.	Phloretin	$C_{51}\,H_{26}\,O_{17}$
+	2 „	Salpetersäure	$N_2\quad O_{10}$
			$N_2\,C_{51}\,H_{26}\,O_{27}$.
geben:			
	1 At.	Nitrophloretin	$N_2\,C_{51}\,H_{24}\,O_{25}$
	2 „	Wasser	$H_2\,O_2$
			$N_2\,C_{51}\,H_{26}\,O_{27}$.

Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure.

Verbindungen. Bei abgehaltener Luft lösen die *Alkalien* das Phloretin ohne Zersetzung auf. Kommt aber die Luft mit der alkalischen Lösung in Berührung, so wird Sauerstoff absorbirt, und das Phloretin verwandelt sich in einen Orange-farbigen Körper, der wahrscheinlich der gleiche ist, welcher durch die

Wirkung der Luft auf die alkalische Lösung des Phloridzins gebildet wird. Das Phloretin absorbirt rasch *Ammoniakgas* unter Schmelzung und Wärme-Entwicklung. Dabei bildet sich eine feste Masse ohne krystallinisches Ansehen, welche 14,5 bis 14,8 Proz. Ammoniak enthält. Bei der Absorption des Ammoniaks wird kein Wasser ausgeschieden. Wird *concentrirtes Ammoniak* auf Phloretin gegossen, so löst es sich im Anfang auf, und nach einiger Zeit fällt die Verbindung des Phloretins mit Ammoniak nieder. Das Ammoniak entweicht aber schon an der Luft und durch gelindes Erwärmen. *Basisch essigsaures Bleioxyd* gibt mit einer Lösung von Phloretin-Ammoniak einen Niederschlag, welcher bei 140° getrocknet aus 1 At. Phloretin und 8 At. Bleioxyd besteht; gefunden wurden 68,7 % Bleioxyd. Das *Phloretin* besteht nach *Stass* aus:

				Gefunden.		
51 At. Kohlenstoff	318,63	65,82	65,9	65,7	C = 6,13.
26 „ Wasserstoff	26	5,48	5,2	5,4	
17 „ Sauerstoff	136	28,70	28,9	28,9	
	474,63	100,00	100,0	100,0.	

§. 966. *Nitrophloretin* (Phloretinsäure) $N_2\ C_{31}\ H_{24}\ O_{25}$ $= C_{51}\ H_{24}\ O_{17},\ 2\ N\ O_4$. *Bildung und Darstellung.* Das Nitro-Phloretin bildet sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phloridzin und Phloretin. Ohne Zweifel zerfällt zuerst das Phloridzin in Phloretin und Zucker. Durch Zersetzung des Zuckers entsteht Kleesäure etc. und durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloretin das Nitrophloretin. Der dunkelrothe Körper, welcher sich nach der Zersetzung des Phloridzins mittelst Salpetersäure abscheidet, wird mit Wasser ausgewaschen, in Kali gelöst, und aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällt.

Eigenschaften. Die Nitrophloretinsäure besitzt eine Flohbraune Farbe, ist Sammet-artig und nicht krystallisirbar. Sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist und Holzgeist. Bei 150° erleidet sie keine Zersetzung. *Concentrirte Salpetersäure* zerstört das Phloridzin nach langem Sieden unter Bildung von Kleesäure und Indigsäure (?). In *concentrirter Schwefelsäure* löst sie sich ohne Zersetzung auf; in verdünnter ist sie unlöslich. *Alkalien* lösen die Nitrophloretinsäure auf; Säuren schlagen sie aus der Lösung unverändert nieder. Das Nitrophloretin besteht nach *Stass* aus:

			Gefunden.			
2 At. Stickstoff	5,03	5,8	5,8	5,8		
51 „ Kohlenstoff	55,28	55,2	55,4	55,6		C = 6,13.
24 „ Wasserstoff	4,24	3,8	3,7	3,8		
25 „ Sauerstoff	35,45	35,2	35,1	34,8		
	100,00	100,0	100,0	100,0.		

Phloridzeïn.

$N_3\ C_{63}\ H_{45}\ O_{42} = N_3\ H_{63}\ H_{42}\ O_{39} + 3$ aq.

Atomgewicht: H = 1 . 801. O = 100 . 10012,5.

100 Theile: N 5,25 C 47,65 H 5,55 O 41,55.

Gefunden:	N 5,60	C 49,9	H 5,6	O 41,4	
„	N 5,4	C 48,8			C = 6,13 *(Stass)*.
„	N 5,11	C 48,1	H 5,8	O 41,0 *)	

§. 967. *Bildung und Darstellung.* Das Phloridzeïn bildet sich durch gemeinschaftliche Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf Phloridzin. Ueber eine Schaale, worin sich ein in Wasser gelöstes Ammoniaksalz und einige Stücke Kalihydrat befinden, werden mehrere Tassen über einander gestellt, deren Boden mit angefeuchtetem Phloridzin bedeckt sind; über das Ganze wird eine grosse Glocke gestellt, und dieselbe mit Wasser abgesperrt. Nach 24 Stunden wird die Glocke abgenommen, der Inhalt auf den Tassen umgerührt, durch Kalizusatz von Neuem Ammoniak entwickelt, und das Ganze wieder mit der Glocke verschlossen. Diese Operation wird 3—4 Mal wiederholt. Nach 4—5 Tagen ist das Phloridzin in einen dunkeln, fast schwarzen Syrup verwandelt, welcher aus Phloridzeïn-Ammoniak, freiem Ammoniak und unverändertem Phloridzin besteht; zugleich bildet sich noch eine braune Substanz, welche in Weingeist löslicher ist, als das Phloridzeïn-Ammoniak. Zur Entfernung des freien Ammoniaks wird die dunkle Flüssigkeit einige Zeit in den Luft-leeren Raum neben Schwefelsäure gebracht. Der Rückstand wird hierauf mit ein wenig Wasser verdünnt und mit einem grossen Ueberschuss von Weingeist behandelt, welcher das Phloridzin aufgelöst erhält, während das

*) Nach *Liebig* ist die Formel für das Phloridzeïn:

$N_2\ C_{42}\ H_{29}\ O_{26}$.

100 Theile: N 5,45 C 49,16 H 5,58 O 39,81.

Die von *Stass* gegebene Formel ist:

$N_3\ C_{64}\ H_{45}\ O_{42}$ = N 5,1 C 49,16 H 5,58 O 39,81.

Phloridzeïn-Ammoniak als blauer Körper abgeschieden wird. Dasselbe wird mit fast Wasser-freiem Weingeist ausgewaschen, dann in Wasser gelöst, und durch Tropfen-weises Zusetzen von Essigsäure, welche mit Weingeist vermischt wurde, das Phloridzeïn abgeschieden. Ein Ueberschuss von Essigsäure darf nicht angewandt werden. Das Phloridzeïn wird einigemal mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet.

§. 968. *Eigenschaften.* Das Phloridzeïn ist fest und nicht krystallisirbar. In Masse besitzt es das Ansehen eines rothen Harzes mit glänzendem Bruche; in dünnen Splittern ist es durchsichtig und von der Farbe des Sandelholzes. Als Pulver ist es heller roth. In kochendem Wasser ist es leichter als in kaltem mit rother Farbe löslich. Weingeist, Holzgeist und Aether färben sich kaum, wenn sie mit Phloridzeïn zusammengebracht werden.

§. 969. *Zersetzungen und Verbindungen.* Das Phloridzeïn wird in hoher Temperatur vollkommen zersetzt. Wird die Lösung des Phloridzeïn-Ammoniaks mit *desoxydirenden Substanzen* zusammengebracht, so verliert es augenblicklich seine Farbe. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* entfärben die Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Die Farb-lose Lösung nimmt an der Luft unter Sauerstoff-Absorption wieder die blaue Farbe an. *Chlor* zerstört das Phloridzeïn augenblicklich. *Verdünnte Säuren* lösen dasselbe mit Ausnahme der *Salpetersäure* mit Blut-rother Farbe auf.

Phloridzeïn-Ammoniak. Dasselbe ist fest, krystallisirt nicht, besitzt einen bittern Ammoniak-Geschmack, eine bräunliche Purpurfarbe, verändert sich nicht an trockener Luft, löst sich leicht in kaltem Wasser und ertheilt demselben eine prachtvolle blaue Farbe. Beim Erhitzen der Lösung entweicht Ammoniak und es scheidet sich unverändertes Phloridzeïn aus. Dasselbe besteht aus:

1 At. Phloridzeïn	N_3	C_{63}	H_{42}	O_{39}	oder:	*Liebig.*					
1 „ Ammoniak	N		H_3			1 At. Phloridzeïn	N_2	C_{42}	H_{29}	O_{26}
4 „ Wasser			H_4	O_4		1 „ Ammoniak	N		H_3	
	N_4	C_{63}	H_{49}	O_{43}.			N_3	C_{42}	H_{32}	O_{26}

oder aus:

		Gefunden.			Liebig.
Stickstoff	6,79	6,2	6,8		7,85
Kohlenstoff	46,14	46,1	45,7	45,0	47,77
Wasserstoff	5,86	6,2	6,2	6,2	5,90
Sauerstoff	41,21	41,5	41,3		38,48
	100,00	100,0	100,0		100,00.

§. 991. *Telerythrin* $C_{22}H_{10}O_{19}$. *Darstellung und Eigenschaften.* Wird das halb-flüssige Amarythrin mehrere Monate lang der Luft ausgesetzt, so bilden sich kleine, körnige, braun-gelbe Krystalle, welche durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden können, weil sich erst nach sehr langer Zeit wieder Krystalle bilden. Die Reinigung geschieht durch Waschen mit kaltem Weingeist, welcher das noch vorhandene Amarythrin auflöst. Weisse Krystalle, welche sich leicht in Wasser, aber schwer in Weingeist und gar nicht in Aether lösen. Die wässrige Lösung reagirt neutral und besitzt einen bitter-süsslichen Geschmack. *Kane* fand es zusammengesetzt aus:

				Gefunden.	
22 At.	Kohlenstoff	132	45,31	44,79	45,35
10 „	Wasserstoff	10	3,37	3,78	3,67
19 „	Sauerstoff	152	51,32	51,43	50,98
		294	100,00	100,00	100,00.

Zersetzungen und Verbindungen. Eine Lösung von Telerythrin in Ammoniak nimmt an der Luft eine tief Wein-rothe Farbe an und verwandelt sich wahrscheinlich in Orceïn. Mit den *Metalloxyden* gibt eine Lösung von Thelerythrin fast weisse Niederschläge. Das *Thelerythrin-Bleioxyd* besteht aus:

				Gefunden.	
22 At.	Kohlenstoff	132	15,88	15,29	15,46
9 „	Wasserstoff	9	1,07	1,30	1,56
18 „	Sauerstoff	144	17,04	17,22	15,94
5 „	Bleioxyd	558	66,01	66,19	67,04
		843	100,00	100,00	100,00.

§. 992. *Azoerythrin* (Wein-rothes Pigment? *Heeren*) $N C_{22} H_{19} O_{22}$ findet sich in geringer Menge in der Orseille und entsteht aus Erythrylin und Amarythrin und gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Ammoniak. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne vorherige Schmelzung, und zerfällt nach *Kane* bei der Orseille-Bildung in b Orceïn, Kohlensäure und Wasser (§. 1000 Note).

Verbindungen. Das Azoerythrin löst sich in *alkalischen* Flüssigkeiten mit Wein-rother Farbe und Säuren bewirken in der Lösung keinen Niederschlag. Mit den *Metalloxyden* gibt es braun-rothe Verbindungen. *Azoerythrin-Bleioxyd* wird erhalten, wenn eine alkalische Lösung von Azoerythrin mit Essigsäure beinahe gesättigt und dann mit Bleiessig gefällt wird. Der bräunlich-rothe Niederschlag besteht bei 82° getrocknet nach *Kane* aus:

vor), *Lecanora* (Lec. ventosa, cruenta) etc. Es wurde besonders von *Knop* untersucht.

§. 971. *Darstellung.* 1) Die zerschnittenen Flechten werden einige Tage mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur macerirt und von der ätherischen Lösung der Aether grösstentheils abdestillirt. Aus dem heissen, mit etwas Weingeist versetzten Rückstand scheidet sich das Usnin in Krystallen aus, welche durch Waschen mit heissem Weingeist gereinigt werden *(Knop).*

2) Die Flechten werden mit Ammoniak-haltigem Weingeist ausgezogen. Nach der Sättigung des Ammoniaks durch Essigsäure scheidet sich das Usnin krystallinisch aus, und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt.

§. 792. *Eigenschaften.* Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Usnin in Schwefel-gelben, spröden, prismatischen Krystallen, welche zerrieben ein blasses, sehr elektrisches Pulver geben. Gegen Wasser verhält es sich wie in Harz; in gewöhnlichem Weingeist ist es selbst in der Siedhitze nur wenig löslich; auch in kaltem Aether ist es bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, aber in beträchtlicher Menge in kochendem löslich. Auch in kochendem Terpentinöl und in heissen fetten Oelen löst es sich und krystallisirt nach dem Erkalten der Lösungen wieder unverändert mit gelber Farbe. Bei 200° schmilzt das Usnin zu einer durchsichtigen, gelben, Harz-ähnlichen Flüssigkeit, welche zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei etwas höherer Temperatur sublimirt es sich unter Entwicklung eines die Athmungsorgane heftig angreifenden, eigenthümlich riechenden Dampfes, welcher sich zu krystallinischen Nadeln verdichtet. Ein Theil wird jedoch stets zersetzt.

§. 973. *Zersetzungen.* 1) *Verdünnte Säuren* wirken auf das Usnin nicht ein. *Rauchende Salpetersäure* verwandelt dasselbe in ein gelbbraunes Harz von eigenthümlichem Geruch. *Chlor* verändert es nicht merklich. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Usnin mit gelber Farbe auf, und durch Zusatz von Wasser wird dasselbe in gelblich-weissen Flocken gefällt. *Salzsäure* ist ohne Wirkung.

2) In concentrirten Auflösungen von *ätzenden Alkalien* löst sich das Usnin besonders in der Wärme leicht auf. Wird die alkalische Lösung der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so nimmt dieselbe nach und nach eine tief Carmin-rothe bis dunkelrothe Farbe an; Essigsäure erzeugt dann einen Gold-gelben, flockigen, in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher aus der weingeistigen Lösung Pulver-förmig zurückbleibt. Wird dieser Goldgelbe Körper bis zum Schmelzen erhitzt, so nimmt er eine

Carmin-rothe Farbe an, löst sich in Schwefelsäure mit schön rother Farbe, und wird aus der sauren Lösung durch Zusatz von Wasser wieder mit gelber Farbe gefällt. Wird der Goldgelbe Körper vor dem Schmelzen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entsteht eine schmutzig Oliven-farbige Lösung. Nach sehr langer Einwirkung des *Sauerstoffs* auf die *alkalische* Usnin-Lösung, wird durch Essigsäure eine fast schwarze, Theerartige Masse gefällt, welche zu einem schwarzen, klebenden Körper eintrocknet *(Knop)*. Diese Veränderungen scheinen nach *Rochleder* und *Heldt* schnell einzutreten, wenn die alkalische Usnin-Lösung einige Zeit gekocht wird. Wird eine Lösung von Usnin in *Ammoniak* mit der Luft in Berührung gelassen, so treten ähnliche Erscheinungen, aber langsamer ein. Die Flüssigkeit färbt sich Carmin-roth, und nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks bleibt ein rothbrauner, jedoch gemengter Farbstoff gelöst. Die durch Oxydation gebildeten Farbstoffe werden durch Schwefelwasserstoff *nicht* verändert.

§. 974. *Verbindungen.* Das Usnin verhält sich als eine schwache Säure, und gibt mit den *Alkalien* in Wasser schwer und in Weingeist leicht lösliche Verbindungen, welche aber durch Zusatz von kohlensauren Alkalien vollständig gefällt werden. Die Wasser-haltigen neutralen Verbindungen sind in grössern Krystallen Farb-los, in kleinen weiss und Seiden-glänzend. Das Usnin lässt sich aber nur aus den Lösungen seiner Verbindungen in Weingeist durch eine Säure rein abscheiden; das Usnin bleibt dann in der Lösung; aus wässrigen Flüssigkeiten gefällt, behält es stets wegen seiner harzigen Natur einen Theil Basis zurück. Zur Darstellung der Verbindungen muss das Usnin vollkommen rein, und namentlich frei von den durch Oxydation sich bildenden Harzen sein.

Usnin-Kali wird erhalten, wenn das Usnin mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali gekocht wird. Nach dem Erkalten scheidet sich das Usnin-Kali aus, und wird durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist in grossen Krystallen gewonnen. Die Auflösung des Salzes schäumt wie Seifenwasser, und wird sie mit sehr vielem Wasser verdünnt, so scheiden sich Flocken aus, welche weniger Kali enthalten. Die Verbindung enthält nach *Knop* bei 100° getrocknet:

			Gefunden.
1 At.	Usnin	88,34	88,95
1 „	Kali	16,66	11,05
		100,00	100,00.

Usnin-Natron verhält sich ganz wie die Kaliverbindung und wird auf gleiche Weise erhalten. Es krystallisirt in Stern-förmig gruppirten, Seiden-glänzenden Krystallen. Die *Ammoniak-Verbindung* wird erhalten, wenn reines Usnin mit absolutem Weingeist übergossen, und in das Gemenge Ammoniakgas geleitet wird. Ist das Usnin vollständig gelöst, so bilden sich durch freiwilliges Verdunsten Nadel-förmige Krystalle. Werden die Krystalle mit Wasser gekocht, so entweicht Ammoniak. Wird kohlensaures Ammoniak mit Usnin zusammengebracht, so bildet sich eine saure Verbindung, welche sich, wenn das überschüssige kohlensaure Ammoniak entfernt ist, in Wasser löst.

Usnin-Baryt. Eine heisse Auflösung von Usnin-Kali wird mit einer verdünnten, kochenden Chlorbaryumlösung vermischt. Es bildet sich ein blendend weisser, Seiden-glänzender Niederschlag von Wasser-haltigem Usnin-Baryt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung Wasser-frei. Dieselbe ist nach der Krystallisation nicht wieder in Weingeist löslich, wenn sie nicht vorher einige Zeit mit heissem Wasser behandelt wurde. Die Verbindung besteht nach *Knop* aus:

		Gefunden.	
1 At. Usnin	82,34	82,53	82,68
1 „ Baryt	17,66	17,47	17,32
	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindungen des Usnins mit den *Erden* und *Metalloxyden* sind in Wasser fast unlöslich. Sie können sämmtlich durch Zersetzung von *Usnin-Kali* mit den entsprechenden löslichen Erd- und Metallsalzen dargestellt werden. Sie scheiden sich in amorphen Flocken aus, die aber beim Erhitzen krystallinisch werden. Die Niederschläge sind in der Wärme meistens in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, scheiden sich aber nach dem Erkalten wieder aus. Sie lösen sich im Wasser-haltigen Zustande in Weingeist. Aether entzieht den Verbindungen Usnin.

Usnin-Bleioxyd. Eine kochende Lösung von Usnin in Weingeist gibt mit Bleiessig einen flockigen, gelblichen Niederschlag, welcher nach *Rochleder* und *Heldt* aus 2 At. Usnin und 5 At. Bleioxyd besteht. *Usnin-Kupferoxyd* ist Gras-grün, wird beim Reiben im Glasmörser äusserst elektrisch, und besteht nach *Knop* aus:

			Gefunden.
38 At.	Kohlenstoff	57,5	57,20
17 „	Wasserstoff	4,3	4,38
14 „	Sauerstoff	28,2	28,22
1 „	Kupferoxyd	10,0	10,20
		100,0	100,00.

Das *Usnin-Silberoxyd* ist weiss, zersetzt sich aber schnell und färbt sich schwarz.

§. 975. In allen Flechten, welche Usnin enthalten, kommen noch verschieden gefärbte Harze vor; *Usneaarten*, welche von Buchen gesammelt wurden, geben mit Weingeist eine schön Schmaragd-grüne, während solche von Lerchentannnen eine Oliven-grüne Lösung geben. Die ammoniakalische Lösung dieser Harze gehen an der Luft in rothe Farbstoffe über, welche aber durch Schwefelwasserstoff entfärbt werden, wodurch sie sich wesentlich von denjenigen unterscheiden, welche durch Oxydation des Usnins (§. 973) gebildet werden. Die Farben der Fruchtscheiben derselben Flechten sind verschieden, braun, rothbraun, schwarz oder braunroth, oder sie sind mit dem Thallus gleich gefärbt. *Knop* ist der Meinung, dass diese Färbungen durch Oxydationen des *Usnins* in den Flechten, welche dasselbe enthalten, hervorgebracht werden (man vergl. §. 973).

Lecanorin.

Lecanorsäure.

$C_{18}\ H_{8}\ O_{8}$.
Atomgewicht: H = 1 . 180. O = 100 . 2250.
100 Theile: C 60,00 H 4,44 O 35,56 *).

Schunck: Annal. der Pharmaz. 41; 157.
Rochleder und *Heldt:* ibid. 48; 2.

§. 976. *Vorkommen und Darstellung.* Das Lecanorin wurde von *Schunck* entdeckt; es findet sich nach demselben in verschiedenen Flechten, welche zu den Gattungen Lecanora und Variolaria gehören und nach *Rochleder* und *Heldt* in Evernia

*) Das Lecanorin wurde von *Schunck* und *Rochleder* und *Heldt* analysirt.

	Schunck.								*Rochleder u. Heldt.*
C	60,43	60,39	60,50	60,25	69,24	60,54	60,76	60,95	60,22
H	4,33	4,58	4,82	4,51	4,55	4,51	4,45	4,55	4,79
O	35,24	35,03	34,68	35,24	35,21	34,95	34,79	34,50	34,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

prunastri (Parmelia prunastri). 1) Die gepulverten Flechten werden in einem Deplacirungsapparate mit Aether ausgezogen. Von der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, und der grüngelbe Rückstand so lange mit Aether ausgewaschen, bis er beinahe Farblos geworden. Die Masse wird sodann mit Wasser ausgekocht, und zuletzt in warmem Weingeist gelöst und krystallisiren gelassen *(Schunck)*. 2) Die Flechten werden mit einer Mischung von wässrigem Ammoniak und Weingeist einige Stunden übergossen; die von den Flechten getrennte Flüssigkeit wird mit dem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt, und dann das Lecanorin durch Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, und in einer geringen Menge kochendem Weingeist gelöst. Die Krystalle, welche sich nach dem Erkalten ausscheiden, werden durch Umkrystallisiren gereinigt *(Rochleder* und *Heldt)*.

§. 977. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Lecanorin krystallisirt in vollkommen weissen, Seiden-glänzenden, zu Sternen gruppirten Nadeln. Es ist Geruch- und Geschmack-los, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in warmem Weingeist und Aether. Es ist nicht flüchtig und zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlensäure und *Orcin*. *Salpetersäure* zersetzt in der Siedhitze das Lecanorin unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Kleesäure. Wird eine Lösung von Lecanorin in *reinem Kali* oder *Ammoniak* längere Zeit stehen gelassen, oder wird dieselbe bis zum Kochen erhitzt, so zerfällt es in Kohlensäure und Orcin.

$$\begin{array}{l} \text{1 At. Lecanorin} \\ C_{18}\,H_{18}\,O_8 \end{array} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{1 At. Orcin} & C_{16}\,H_8\,O_4 \\ \text{2 ,, Kohlensäure} & \underline{C_2 \quad\;\; O_4} \\ & C_{18}\,H_8\,O_8. \end{array} \right.$$

Die Lösung des Lecanorins in *Ammoniak* nimmt an der Luft nach einiger Zeit eine tief Purpur-rothe Farbe an, und Säuren fällen dann einen dunkelrothen Farbstoff. Wird dasselbe mit *Barytwasser* gekocht, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von *kohlensaurem Baryt.*

§. 978. *Verbindungen.* Das Lecanorin löst sich in wässrigen und noch leichter in weingeistigen *alkalischen* Lösungen. Die ammoniakalische Lösung gibt mit *Chlorcalcium* einen Gallertartigen Niederschlag, der sich in Wasser und Weingeist in geringer Menge löst.

Lecanorin-Bleioxyd. Eine heisse weingeistige Lösung von Lecanorin gibt mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung einen

weissen Niederschlag, der nach *Rochleder* und *Heldt* bei 100° getrocknet aus:

				Gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	37,31	37,71
8	„	Wasserstoff	2,72	2,73
8	„	Sauerstoff	21,87	
1	„	Bleioxyd	38,10	
			100,00.	

besteht.

Wird eine weingeistige Lösung von Lecanorin mit Schwefelsäure oder salzsaurem Gas behandelt, so bildet sich eine Verbindung von *Lecanorin mit Aethyloxyd*, oder das *Pseudo-Erythrin* von *Heeren (Rochleder* und *Heldt)* *).

§. 979. *Variolarin.* Mit dem Lecanorin identisch ist wahrscheinlich das von *Robiquet* aus Variolaria dealbata dargestellte Variolarin (Annal. de chimie et de phys. 42; 240). Die stark getrockneten Flechten werden mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Tinctur setzt beim Erkalten ein eigenthümliches Fett ab, und liefert von demselben getrennt, beim Verdunsten Krystalle von Variolarin. In der Mutterlauge bleibt Orcin gelöst. Das Variolarin wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Das Variolarin bildet weisse, lange, Nadel-förmige Krystalle, welche Luft-beständig sind, leicht zu einem durchsichtigen Liquidum schmelzen, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Bei der trockenen Destillation liefert es anfangs ein flüchtiges, stark riechendes Oel, und dann ein krystallinisches Sublimat (Orcin?); in der Retorte bleibt nur wenig Kohle.

---

*) Ausser Lecanorin enthalten die Flechten, aus welchen *Schunck* das Variolarin dargestellt, noch eine geringe Menge eines andern Stoffs, welcher unter gewissen Umständen ebenfalls in eine gefärbte Substanz übergeht. Werden die mit Aether vollständig extrahirten Flechten mit Weingeist ausgekocht, so scheidet sich während des Erkaltens ein krystallinischer Körper aus, welcher sauer reagirt, in Aether unlöslich ist, sich in Alkalien vollständig löst, und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird. *Schunck* fand ihn zusammengesetzt aus:

C 61,68 H 5,89 O 32,82.

Diess ist die Zusammensetzung des Pseudo-Erythrins.

Erythrin und Erythrylin.

Heeren: Schweigger's Journal 59; 313.
Kane: Annal. der Pharm. 39; 25.

§. 980. *Erythrin. Vorkommen.* In mehreren Flechten, besonders in Parmelia rocella und Parmelia tartarea, entdeckte *Heeren* einen Farblosen Körper, welcher in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem Lecanorin übereinkommt und den er Erythrin genannt hat. Dasselbe gibt bei der Behandlung mit heissem Weingeist das Pseudo-Erythrin, welches *Rochleder* und *Heldt* als eine Verbindung von Lecanorin mit Aethyloxyd erkannten (§. 978). *Kane* untersuchte ebenfalls den in den genannten Flechten vorkommenden Hauptbestandtheil, den er *Erythrylin* genannt hat. Das *Erythrylin* weicht aber in der Zusammensetzung sehr von Lecanorin ab, obgleich dasselbe bei der Behandlung mit Weingeist in Pseudo-Erythrin übergeht. Nach *Kane* ist die Formel für das Erythrylin: $C_{22}\ H_{16}\ O_6$, und nach *Rochleder* und *Heldt* die für das Lecanorin: $C_{18}\ H_8\ O_8$. Um das Erythrylin zu erhalten, digerirt *Kane* die Flechten mit Weingeist bei 60°; es wäre daher möglich, dass in den Flechten eine Verbindung vorkomme von der Zusammensetzung $C_{18}\ H_{11}\ O_5$ welche mit Aethyloxyd das Erythrylin von *Kane* darstellt. Bei der Umwandlung der Verbindung $C_{18}\ H_{11}\ O_5$ in Lecanorin würden 6 At. Sauerstoff aufgenommen und 3 At. Wasser gebildet werden (m. vgl. §. 977, Note). Jedenfalls sind die Untersuchungen von *Kane* nicht geeignet, um eine klare Einsicht über diese Verbindungen zu erhalten. Ich gebe zuerst die Resultate von *Heeren* und werde die von *Kane* darauf folgen lassen. Ausser Erythrin enthalten die Flechten noch *Rocellin*.

§. 981. *Darstellung.* 1) Die Flechten werden eine kurze Zeit in der Kälte mit Ammoniak übergossen, die Masse dann mit kaltem Wasser verdünnt und die erhaltene trübe Lösung mit Chlorcalcium versetzt, wodurch das *Rocellin* gefällt wird. Hierauf wird filtrirt und die klare röthlich gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach übersättigt, wodurch sich das Erythrin Gallertartig niederschlägt. Wird dasselbe durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder gelöst, so scheidet es sich nach dem Erkalten Pulver-förmig aus. Dieses Pulver wird in lauem Weingeist gelöst, die Lösung durch Blutkohle entfärbt und filtrirt. Das klare warme Filtrat wird mit dem anderthalbfachen Volumen Wasser vermischt; nach dem Erkalten scheidet sich das reine Erythrin aus. 2) Die Flechten werden mit warmem (nicht heissem) Weingeist extrahirt, die erhaltene Tinctur mit dem doppelten Volumen kaltem Wasser vermischt, das Ganze zum Sieden erhitzt, und so lange mit Kreide versetzt, bis der vorher fein vertheilte Niederschlag in zusammenhängenden Flocken erscheint, und dann schnell heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das

Erythrin aus, welches durch Auflösen in Weingeist, Behandlung mit Thierkohle etc. gereinigt wird.

§. 982. *Eigenschaften.* Das reine Erythrin erscheint als ein zartes, weisses Pulver, welches, unter dem Microscope betrachtet, aus kleinen prismatischen Krystallen besteht. Es ist Geruch- und Geschmack-los, an der Luft unveränderlich, röthet schwach Lakmus, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich in 170 Theilen kochendem auf; in Weingeist ist es leicht löslich, aber *unlöslich in Aether* und in Terpentinöl; dagegen löst es sich in heisser Essigsäure.

§. 983. *Zersetzungen.* 1) Das Erythrin ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich zum Theil in verschlossenen Gefässen in Farb-losen Tropfen, die beim wiederholten Zurückfliessen braun werden und sich verkohlen. Es verbrennt mit lebhaft-russender Flamme. *Salpetersäure* löst es unter Entwicklung von salpetriger Säure zu einer gelben Flüssigkeit auf. Von der *Schwefelsäure* wird es ohne Zersetzung aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Salzsäure ist ohne Wirkung.

2) In *ätzenden und kohlensauren Alkalien*, sowie in *reinem Ammoniak* löst sich das Erythrin bei abgehaltener Luft Farb-los auf, und Säuren schlagen es wieder unverändert nieder. Wird aber die alkalische Lösung einige Zeit bei abgehaltener Luft gekocht, so verwandelt es sich in eine bräunliche, bitter schmeckende Masse, in *Amarythrin* oder Erythrinbitter.

Wird das Erythrin der gemeinschaftlichen Einwirkung von *Luft*, *Wasser* und *Ammoniak* ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit nach und nach unter Absorption von Sauerstoff dunkel Blutroth; dabei bildet sich wahrscheinlich Orceïn-Ammoniak, welches bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs noch mehr zersetzt wird (s. Orceïn und Erythrinroth).

Wird eine Auflösung des Erythrins in *Weingeist* einige Zeit gekocht, so geht es in *Pseudo-Erythrin* über.

§. 984. *Erythrylin* $C_{22}\,H_{16}\,O_6$. Wie schon oben bemerkt wurde, ist das Erythrylin von *Kane* wahrscheinlich identisch mit dem Erythrin. Es unterscheidet sich aber von demselben durch seine *Löslichkeit in Aether*. *Kane* verfährt, um dasselbe zu bereiten, auf folgende Weise: Die kleine zerschnittene Flechte wird vollständig mit Weingeist bei 60° extrahirt; die verschiedenen weingeistigen Extractionen werden vereinigt und auf dem Wasserbade der Weingeist vollständig abdestillirt. Die zurückgebliebene trockne gelbliche Masse wird hierauf mehrmals mit kochendem Wasser stets einige Minuten ausgelaugt, und der Rückstand in verdünnter Kalilauge bei 38° aufgelöst. Die filtrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure schwach übersättigt, wodurch ein reichlicher gelber Niederschlag entsteht. Derselbe wird nach vollständigem Aus-

waschen in wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorcalcium zur Fällung des Rocellins versetzt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach übersättigt, wodurch das Erythrylin gefällt wird. *)

§. 985. *Eigenschaften.* Frisch gefärbt ist das Erythrylin gelblich oder fast weiss, gewöhnlich aber besitzt es eine grüne Farbe von beigemengtem Chlorophyll. In kaltem und *heissem* Wasser ist es unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und *Aether;* es schmilzt etwas über 100°. Nach *Kane* besteht dasselbe aus:

			Gefunden.	
22 At. Kohlenstoff	132	67,71	67,73	67,06
10 „ Wasserstoff	16	8,07	8,13	8,37
6 „ Sauerstoff	48	24,22	24,40	24,57
	196	100,00	100,00	100,00.

§. 986. *Zersetzungen.* Wird das Erythrylin längere Zeit bei Zutritt der Luft mit Wasser gekocht, so geht es in Amarythrin über. Nach *Kane* sind:

1 At. Erythrylin	$C_{32}\,H_{16}\,O_{6}$	=	1 At. Amarythrin	$C_{22}\,H_{13}\,O_{14}$
+ 11 „ Sauerstoff	O_{11}		3 „ Wasser	$H_{3}\,O_{3}$
	$C_{32}\,H_{16}\,O_{17}$			$C_{22}\,H_{16}\,O_{17}$

Wird das Erythrylin mit *Luft* und *Ammoniak* gleichzeitig in Berührung gebracht, so soll es zuerst in *Azoerythrin* und dann in *a Orceïn* übergehen:

	1 At. Erythrylin	$C_{22}\,H_{16}\,O_{6}$
+	1 „ Ammoniak	$N\,H_{3}$
	16 „ Sauerstoff	O_{16}
=	1 „ Azoerythrin	$N\,C_{22}\,H_{18}\,O_{22}$

und

	=	1 At. a Orceïn	$N\,C_{18}\,H_{10}\,O_{5}$
1 At. Azoerythrin $N\,C_{22}\,H_{19}\,O_{22}$		4 „ Kohlensäure	$C_{4}\,O_{8}$
		9 „ Wasser	$H_{9}\,O_{9}$
			$N\,C_{22}\,H_{19}\,O_{22}$

§. 987. *Verbindungen.* Das Erythrylin reagirt nicht sauer, es verbindet sich aber doch mit den Basen. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Mit den schweren Metalloxyden

*) Die ammoniakalische Lösung, aus welcher durch Salzsäure das Erythrylin gefällt wurde, gibt nach dem Erkalten Krystalle von Pseudo-Erythrin. Die Quantität derselben ist von der Behandlungsart der Masse abhängig. Wird das Kochen des Weingeist-Extractes der Flechten mit Wasser und das Filtriren schnell vorgenommen, so wird die Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden Pseudo-Erythrin fest; bei langsamer Operation bildet es sich nur wenig.

bildet es durch doppelte Zersetzung gewöhnlich grün gefärbte Verbindungen.

Erythrylin-Bleioxyd. Wird eine Lösung von Erythrylin in Ammoniak, welches aber nicht im Ueberschuss zugegen sein darf, mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd vermischt, so fällt ein blassgrünlich gelbes Pulver nieder, welches bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

				gefunden.
22 At.	Kohlenstoff	132	31,25	31,57
16 „	Wasserstoff	16	3,79	3,93
6 „	Sauerstoff	48	11,99	11,90
2 „	Bleioxyd	224	52,97	52,60
		420	100,00	100,00

2 PbO, $C_{22}\ H_{16}\ O_6$.

§. 988. ***Pseudo-Erythrin*** (Lecanorin-Aethyloxyd) $C_{22}\ H_{13}\ O_9$. Das Pseudo-Erythrin (das Erythrin von *Kane* §. 981) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Schnee-weissen grossen Blättchen und in feinen langen Nadeln. In Wasser ist es schwer, in Weingeist, Aether und Alkalien aber leicht löslich. Es schmilzt für sich bei 120° und im Wasser schon bei 100°. Wird dasselbe mit Barytwasser und einigen Tropfen Aetzkali gekocht, so zerfällt es nach *Rochleder* und *Heldt* in Weingeist, Kohlensäure und Orceïn.

1 At. Pseudo-Erythrin $C_{22}\ H_{13}\ O_9$ =	1 At.	Aether	$C_4\ H_5\ O$
	1 „	Orcin	$C_{16}\ H_8\ O_4$
	2 „	Kohlensäure	$C_2\ \ O_4$
			$C_{22}\ H_{13}\ O_9$.

Das Pseudo-Erythrin wurde von *Liebig*, *Kane* und *Rochleder* und *Heldt* analysirt. Ihre Resultate sind:

				Kane.		*Liebig.*	*Rochleder und Heldt.*
22 At.	Kohlenstoff	132	61,10	61,19	61,16	61,53	61,65
13 „	Wasserstoff	13	5,94	6,20	6,31	6,27	6,38
9 „	Sauerstoff	72	32,96	32,61	32,53	32,20	31,97
		217	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wird eine heisse Auflösung von Pseudo-Erythrin längere Zeit der Luft ausgesetzt, so geht es in *Amarythrin* über. Ebenso verwandelt es sich nach *Kane* in der ammoniakalischen Lösung bei Zutritt der Luft in *Azoerythrin*. *)

*) Diese Umwandlungen lassen sich nur erklären, wenn die neuen Verbindungen noch Aethyloxyd enthalten; sie würden dann aus dem Lecanorin entstehen, oder man müsste annehmen, was sehr unwahrscheinlich ist, dass die Bestandtheile des Aether's vom Lecanorin aufgenommen werden.

					Gefunden.
22	At.	C	132	19,79	19,33
17	„	H	17	2,80	3,00
22	„	O	176	28,03	27,88
1	„	N	14		
3	„	PbO	335	49,38	29,79
			675	100,00	100,00.

				Gefunden.
22	At.	C	39,09	38,80
17	„	H	5,53	5,70
22	„	O	51,27	
1	„	N	4,11	
1 : Azoerythrin.			100,00.	

Das Verhältniss des Stickstoffgases zu dem Kohlensäuregas war dem Maasse nach bei der Analyse wie 1 : 20 bis 21,8.

§. 993. In all diesen Verbindungen, welche successive aus dem Erythrylin entstehen können, sind, wie im Erythrylin, 22 At. C enthalten, und es ist der Wasserstoff, welcher theilweise in Wasser verwandelt wird, unter gleichzeitiger höherer Oxydation der rückbleibenden Verbindung. Bei der weitern Zersetzung des Azoerythrins wird nun auch der Kohlenstoff zum Theil als Kohlensäure abgeschieden und a und b Orceïn etc. gebildet.

Orcin.

Sublimirt: $C_{16}\ H_9\ O_5 = C_{16}\ H_8\ O_4 + aq.$
Atomgewicht: $H = 1 . 145.\ \ O = 100 . 812.$
100 Theile: C 66,20 H 6,20 O 27,60.
Krystallisirt: $C_{16}\ H_{11}\ O_7 = C_{16}\ H_8\ O_4 + 3\,aq.$
100 Theile: C 58,88 H 6,71 O 34,41. *)

Robiquet: Annal der Pharm. 15; 289.
Dumas: ibid. 27; 141.
Will: ibid. 27; 147.
Liebig: ibid. 147.
Kane: ibid. 39; 25.
Schunck: ibid. 41; 157.

§. 994. *Vorkommen, Bildung und Darstellung.* Das Orcin wurde von *Robiquet* gleichzeitig mit Variolarin in der Flechte: Variolaria dealbata entdeckt, und *Schunck* zeigte, dass es auch

*) Das Orcin wurde von *Robiquet*, *Dumas*, *Will* und *Schunck* analysirt. Sie fanden das krystallisirte zusammengesetzt aus:

	Dumas.		*Will.*	*Schunck.*	
Kohlenstoff	57,73	58,85	58,454	58,98	C = 6,13.
Wasserstoff	6,77	6,98	6,755	7,06	
Sauerstoff	35,50	34,67	34,791	33,96	

Dumas berechnete aus seinen Analysen die Formel $C_{18}\ H_{10}\ O_5$. Aus der Zusammensetzung des Lecanorins in Kohlensäure und Orcin geht jedoch

künstlich durch Zersetzung des Lecanorins erhalten werden kann. Aus Variolaria dealbata wird es nach *Robiquet* auf folgende Weise dargestellt: Die gekochte und gepulverte Flechte wird mit kochendem Weingeist erschöpft. Aus den noch heiss filtrirten Lösungen setzen sich nach dem Erkalten krystallinische Flocken ab, welche von der weingeistigen Lösung getrennt werden. Diese wird zur Extract-Dicke abgedampft und das Extract so lange mit Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas aufnimmt *). Die wässrige Lösung wird bis zur Syrup-Dicke abgedampft und einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die braunen Nadeln, welche sich während dieser Zeit abscheiden, sind unreines Orcin, und werden durch Auflösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit Blutkohle etc. gereinigt. Um das Orcin vollkommen farblos zu erhalten, wird es in Wasser gelöst und durch Bleiessig gefällt. Der Niederschlag von Orcin-Bleioxyd wird ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit krystallisiren gelassen.

§. 995. *Eigenschaften.* Das Orcin krystallisirt in kleinen Farb-losen Prismen; es besitzt einen süssen und ekelhaften Geschmack, schmilzt leicht zu einer Farb-losen Flüssigkeit und lässt sich vollkommen überdestilliren. Es ist sowohl in Wasser als Weingeist leicht löslich.

§. 996. *Zersetzungen.* 1) *Salpetersäure* färbt im Anfang das Orcin Blutroth; später tritt Entfärbung unter Entwicklung von salpetriger Säure ein; Kleesäure wird nicht gebildet.

2) Wird das Orcin der gemeinschaftlichen Einwirkung von *Ammoniak*, Wasser und *Sauerstoff* ausgesetzt, so verwandelt es sich in *Orceïn*.

	1 At. Orcin	$C_{16}\,H_8\,O_4$					
+	1 „ Ammoniak	$N\,H_3$	=	1 At. Orceïn	$N\,C_{16}\,H_9\,O_7$		
+	5 „ Sauerstoff	O_5		2 „ Wasser	$H_2\,O_2$		
		$N\,C_{16}\,H_{11}\,O_9$.			$N\,C_{16}\,H_{11}\,O_9$.		

hervor, dass das Orcin nicht 18 At. Kohlenstoff enthalten kann. Das sublimirte wie das bei 100^0 getrocknete Orcin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Sublimirt.		Bei 100°.
	Dumas.	*Robiquet.*	*Schunk.*
Kohlenstoff	67,78	68,574	67,76
Wasserstoff	6,50	6,828	6,60
Sauerstoff	25,72	24,598	25,64
	100,00	100,00	100,00.

*) Dem Rückstand kann durch Aether das Variolarin entzogen werden.

Wird das Orcin mit den *reinen Alkalien* zusammengebracht, so wird es in einen braunen in Wasser leicht löslichen Körper verwandelt.

§. 997. *Verbindungen.* Eine kochende Lösung von Orcin, welche mit etwas Ammoniak versetzt ist, wird Tropfenweise, aber nur zur Hälfte, mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt; der mit heissem Wasser ausgewaschene und bei 150° getrocknete Niederschlag besteht nach *Dumas* aus:

				Gefunden.			
16 At. Kohlenstoff	98	14,10	15,15	15,75	15,34		
8 „ Wasserstoff	8	1,15	1,11	1,14	1,18	C = 6,12.	
4 „ Sauerstoff	32	4,62	3,40	3,15	3,88		
5 „ Bleioxyd	558	80,13	80,34	79,96	79,60		
	696	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Orceïn.

$N\ C_{16}\ H_9\ O_7 = N\ C_{16}\ H_8\ O_7 + aq.$ (?)

Atomgewicht: H = 1 . 145. O = 100 . 2213,5.

100 Theile: N 7,9 C 55,3 H 5,0 O 31,8.

Gefunden: N 7,9 C 55,9 H 5,2 O 21,0. *Dumas.*

§. 998. *Bildung und Darstellung.* Trocknes Orcin absorbirt Ammoniakgas ohne Färbung, und lässt dasselbe in der Wärme wieder fahren. Wird aber fein zerriebenes Orcin neben eine Schaale mit wässrigem Ammoniak gesetzt und das Ganze mit einer Glocke bedeckt, so wird dasselbe dunkel-braun. Wird nun die Glocke weggenommen und das überschüssige Ammoniak verdunsten gelassen, so löst es sich in Wasser, zu dem einige Tropfen Ammoniak gesetzt wurden, mit schön röthlich-violetter Farbe. Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Orceïn.

§. 999. *Eigenschaften und Verbindungen.* Dasselbe erscheint als ein dunkel-braunes Pulver, welches bei der trocknen Destillation Ammoniak-haltige Produkte liefert. Es löst sich leicht und ohne Entwicklung von Ammoniak in Alkalien. Wird es aber mit denselben gekocht, so wird Ammoniak gebildet. *Schwefelwasserstoff* entfärbt die Lösung des Orceïns ohne Abscheidung von Schwefel. Alkalien stellen die rothe Farbe wieder her.

Orceïn - Silberoxyd. Orceïn wird in Ammoniak - haltigem Wasser gelöst und die Lösung so lange gekocht, bis das freie Ammoniak entfernt ist. Die violette Lösung wird hierauf mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der erhaltene dunkel-

violette Niederschlag getrocknet. Derselbe besteht nach *Dumas* aus:

					Gefunden.
16	At.	Kohlenstoff	98	24,48	24,6
8	„	Wasserstoff	8	2,00	1,8
6	„	Sauerstoff	48	12,00	11,5
1	„	Stickstoff	14	3,52	3,5
2	„	Silberoxyd	232,60	58,00	58,6
			400,60	100,00	100,0.

a Orceïn, b Orceïn und Azolitmin.

a Orceïn: $N\ C_{18}\ H_{10}\ O_5$.
b Orceïn: $N\ C_{18}\ H_{10}\ O_8$.
Azolitmin: $N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10}$.

Kane: Annal. d. Pharm. l. c.

§. 1000. *Bildung und Vorkommen.* *Kane* stellte aus der aus Rocella tinctoria erhaltenen *Orseille* zwei Farbstoffe dar, welche als verschiedene Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals angesehen werden können, und welche nach seiner Ansicht durch gemeinschaftliche Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Erythrin (Erythrylin), sowie durch Zersetzung von Azoerythrin (§. 992) gebildet werden. Den einen dieser Farbstoffe nennt er *Alphaorceïn* (a Orceïn) und den andern *Betaorceïn* (b Orceïn). Diese Farbstoffe sollen dann ferner durch höhere Oxydation in *Azolitmin* übergehen, welches den Hauptbestandtheil des Lakmus ausmache. Diese Verbindungen weichen aber in ihrer Zusammensetzung wesentlich von dem Orceïn ab, welches aus Orcin erhalten wird, und die von *Kane* erhaltenen analytischen Resultate können mit der Formel von *Dumas* für das Orceïn nicht in Uebereinstimmung gebracht werden. Auch in den physikalischen Eigenschaften weichen die in der Orseille vorkommenden Farbverbindungen von dem oben beschriebenen Orceïn ab. Dagegen aber sind diese Substanzen ohne Zweifel identisch mit dem Erythrinroth von *Heeren*. *)

---

*) *Orseille und Lakmus.*

Unter *Orseille* (Archil), *Persio* und *Cudbear* werden Teig-artige Massen verstanden, welche als Farbwaaren im Handel vorkommen. Die Orseille wird erhalten, indem Parmelia rocella in ein feines Pulver verwandelt und das Pulver, mit Urin zu einem Teige angerührt, der Fäulniss überlassen wird. Das Ammoniak, welches durch Zersetzung des Harnstoffs im Harne gebildet wird, wirkt gemeinschaftlich mit dem Sauerstoff der Luft auf das Erythrin (Erythrylin), welches neben Rocellin der Hauptbestandtheil der Parmelia ist, ein, und verwandelt dasselbe zuerst in Azoerythrin und dann nach und nach in a und b Orceïn. Diese Verbindungen sind daher die wesentlichen Farbstoffe der Orseille. Geht die Oxydation noch weiter, so geht das b Orceïn in Azolitmin über, was

§. 1001. *a Orceïn* (Alpha-Orceïn) $N C_{18} H_{10} O_5$. *Darstellung* s. Note. *Eigenschaften.* Das a Orceïn besitzt eine schöne rothe Farbe und ist in Wasser wenig mit schön rother Farbe löslich. Durch neutrale Salze

---

aber nach *Gelis* nur bei Gegenwart von kohlensaurem Kali oder Natron erfolgt. Da sich die Natur dieser Farbstoffe stets verändert, so ergibt sich, dass die Orseille, je nachdem sie mehr oder weniger lang dem Einflusse der Luft ausgesetzt war, Azoerythrin, a und b Orceïn und auch Azolitmin in abwechselnden Verhältnissen enthalten kann. Ferner kommen in der Orseille noch die Substanzen vor, welche durch Zersetzung des Rocellins (der Rocellsäure, *Heeren*) gebildet werden. Um die verschiedenen Verbindungen aus der Orseille und dem Lakmus zu erhalten, verfährt *Kane* auf folgende Weise:

1) *Orseille.* a) Die Orseille wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und die Masse zur Trockniss verdunstet. Die trockne Masse wird so lange mit Weingeist ausgekocht, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird; die weingeistigen Lösungen werden sodann vermischt und auf dem Wasserbade der Weingeist vollständig abdestillirt. Die trockne Carmoisin-rothe Masse, welche in der Retorte zurückbleibt, wird gepulvert, durch Wasser der vorhandene Salmiak vollständig entzogen und der Rückstand so lange mit warmem Aether extrahirt, als er noch gefärbt wird. Was vom Aether ungelöst bleibt, ist der eigentliche Farbstoff der Orseille; er stellt ein feines Carmoisin-rothes Pulver dar, und ist ein Gemenge von a Orceïn mit b Orceïn in verschiedenen Verhältnissen, je nach dem Alter der Orseille.

b) Die ätherische hochrothe Lösung a. gibt nach dem Verdunsten eine halbflüssige, ölige Masse, welche Papier befleckt und in mässiger Wärme ganz flüssig ist. Diese Substanz ist unreine *Erythroleïnsäure*, gemengt mit etwas Orceïn, welches sich nach einigen Tagen absetzt. Von dem Orceïn wird sie durch Auflösen in Aether gereinigt; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand so lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis der Aether vollständig verschwunden ist.

c) Der in Weingeist unlösliche Theil a. wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Derselbe nimmt im Anfang etwas Orceïn auf; dann löst sich eine das Wasser Gold-gelb färbende Verbindung, während eine dunkel-rothe, scheinbar im Wasser unlösliche Substanz zurückbleibt. Dieselbe wird mit verdünnter Kalilauge behandelt; die erhaltene Wein-rothe Flüssigkeit wird filtrirt und mit einer Säure neutralisirt, und die neutrale Flüssigkeit bis zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches das Kalisalz auflöst, während das *Azoerythrin* zurückbleibt.

d) Die Gold-gelbe Flüssigkeit c. hinterlässt nach dem Verdunsten ein Häutchen einer gelben Substanz, wahrscheinlich *die gelbe Verbindung* von *Heeren.*

2) *Lakmus.* a) Käufliches, fein zerriebenes Lakmus wird mit kochendem Wasser ausgezogen; die zurückbleibende blaue Masse wird mit Wasser zu einem Brei angerührt und so lange Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und die rothe Masse stark sauer reagirt. Das

wird es aus der Auflösung vollständig niedergeschlagen. Im Weingeist löst es sich leicht mit schön Carmoisin-rother Farbe. Durch Wasser wird es aus der weingeistigen Lösung grösstentheils gefällt. In Aether ist es nur wenig löslich. Es besteht aus:

Ganze wird auf ein Filter gebracht, und die auf demselben zurückbleibende rothe Substanz vollständig ausgesüsst und getrocknet.

b) Die vollkommen trockene Masse a wird so lange mit Weingeist ausgekocht, bis derselbe nichts mehr löst. Die tief rothen weingeistigen Lösungen werden auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet und der Rückstand so lange in der Wärme mit Aether digerirt, als derselbe noch gefärbt wird. Was vom Aether ungelöst bleibt, ist das *Erythrolitmin*. Es wird zur Entfernung des Aethers in einem Luftstrome bei 100^0 getrocknet.

c) Die ätherische Lösung b hinterlässt nach der Verdunstung eine Carmoisin-rothe, Oel-artige, fast flüssige Substanz, welche nochmals in wenig Aether gelöst wird. Die ätherische Lösung vom Bodensatz getrennt, liefert nach dem Verdunsten das *Erythroleïn*, welches bei 100^0 getrocknet wird.

d) Die braunrothe Masse, welche nach der Behandlung mit Weingeist b. zurückbleibt, enthält nach dem eigentlichen Farbstoff des Lakmus, das *Azolitmin*. Um dasselbe isolirt zu erhalten, wird entweder 1) die braunrothe Masse mit sehr vielem Wasser ausgekocht und die dunkelrothe Lösung verdunstet, oder 2) mit Ammoniak-haltigem Wasser heiss ausgezogen und die blaue Lösung vollständig abgedampft. Während des Verdunstens entweicht das Ammoniak grösstentheils; der Rückstand wird mit wenig verdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist ausgewaschen.

e) In der blauen, kochenden, wässrigen Lösung a ist nur eine geringe Menge Farbstoff enthalten. Um ihn zu gewinnen, wird die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Niederschlag besteht aus Schwefelblei und Farbstoff. Derselbe wird mit wässrigem Ammoniak bei mässiger Wärme digerirt; die blaue Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit ein wenig Salzsäure und Weingeist gewaschen.

f) Der Farbstoff e ist reines *Azolitmin*. Bisweilen jedoch ist er ein eigenthümlicher, Stickstoff-freier Körper, der in seinen Eigenschaften mit dem Azolitmin übereinkommt. *Kane* nennt denselben wegen seines seltenen Vorkommens *Spaniolitmin* (von σπανιος, selten).

Lakmusblau. Die farbigen Bestandtheile des Lakmus sind also, wie auch schon *Paretti* angenommen, roth, und das *Lakmusblau* ist die Verbindung derselben mit alkalischer Basis. Es gibt eigentlich im Lakmus nach *Kane* nur zwei charakterische Stoffe, das *Azolitmin* und das *Erythrolitmin*. Das Erythroleïn wird durch Alkalien nur Carmoisin-roth gefärbt, und das Spaniolitmin ist wegen seiner Seltenheit nicht zu berücksichtigen. In dem käuflichen Lakmus sind die Farbstoffe mit Ammoniak, Kali und Kalk verbunden; der Masse wird ferner eine beträchtliche Menge Kreide und Sand beigemengt.

18 At.	Kohlenstoff	110,34	63,14	63,32	63,04	C = 6,13.
10 „	Wasserstoff	10,00	5,75	5,89	6,11	
5 „	Sauerstoff	40,00	23,00			
1 „	Stickstoff	14,00	8,11			
			100,00.			

Kane gibt die Formel: $N\ C_{18}\ H_{10}\ O_5$ = N 8,11 C 63,14 H 5,75 O 23,00. Das Verhältniss des Stickstoffgases zum Kohlensäuregas bei der Analyse soll wie 1 : 18 gewesen sein.

§. 1002. *Verbindungen.* Das a Orceïn kann, indem es sich mit Sauerstoff verbindet, in b Orceïn und Azolitmin übergehen. Wird zu einer klaren Lösung von Orceïn in Kali *Schwefelwasserstoff* geleitet, so bildet sich ohne Absatz von Schwefel eine Farb-lose Flüssigkeit. In der Lösung befindet sich Schwefelkalium und wahrscheinlich eine Verbindung von *Orceïn* mit *Schwefelwasserstoff.* Wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so nimmt sie wieder, indem der Schwefelwasserstoff entweicht, ihre frühere rothe Farbe an. Ohne Zusatz von etwas mehr Alkali erhält die Lösung ihre ursprüngliche Farbe nicht wieder. Die Farb-lose Verbindung besteht wahrscheinlich aus:

$$N\ C_{16}\ H_9\ O_4 + S\ H = N\ C_{16}\ H_9\ O_4\ S + H.$$

Mit dem *Wasserstoff*, wenn derselbe im Momente seiner Freiwerdung mit dem Orceïn zusammenkommt, gibt dasselbe eine Farb-lose Verbindung, das *Leuc-aOrceïn* (von λευκος, Farb-los). Man vergleiche die folgende Verbindung.

Alkalische Flüssigkeiten lösen das a Orceïn mit prächtiger Purpurfarbe auf. Aus der Lösung kann der Farbstoff durch überschüssiges Kochsalz gänzlich in Verbindung mit den Alkalien gefällt werden. Die

---

Das *Lakmus* hat auch *Gèlis* (Journal de pharmac. 27; 477) untersucht. Wird dasselbe mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen, die erhaltene tief blaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleiben mit dem Schwefelblei 3 Farbstoffe verbunden, welche durch wässriges Ammoniak entzogen werden können. Aus der Lösung werden dieselben durch Essigsäure in Gestalt eines feinen rothen Pulvers gefällt. Dieses Pulver gibt an Aether einen Farbstoff, der nach dem Verdunsten in glänzend rothen, feinen Nadeln krystallisirt. Nach der Behandlung mit Aether, nimmt Weingeist den eigentlichen Farbstoff des Lakmus auf, welcher nach dem Verdampfen der Lösung mit Gold-glänzender Farbe zurückbleibt (dieser Farbstoff kann kein *Azolitmin* sein, indem dieses in Weingeist nicht löslich ist). Was der Weingeist nicht auflöst, ist der dritte Farbstoff. Derselbe ist auch in Wasser unlöslich. Sämmtliche Farbstoffe enthalten Stickstoff und geben mit Ammoniak blaue Verbindungen. Es ist wohl möglich, dass das Lakmus dargestellt von verschiedenen Flechten, verschiedene Verbindungen enthält. Das sogenannte *Tournesol en drapeaux* ist der mit Ammoniak blau gefärbte Saft von Croton tinctorium.

alkalischen Verbindungen des Orceïns geben mit den *Metallsalzen* sehr schöne Niederschläge mit verschiedenen Nuançen, die aber beim Trocknen sehr von ihrem Farbenglanze verlieren.

a Orceïn-Bleioxyd. Eine Auflösung von Orceïn in Ammoniak gibt mit essigsaurem Bleioxyd, nach vorsichtiger Neutralisation der gemischten Flüssigkeit mit Ammoniak einen schönen, Purpur-rothen Niederschlag, der bei 100° getrocknet aus:

					Gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	110,3	21,58	21,29
10	„	Wasserstoff	10,0	1,97	2,21
5	„	Sauerstoff	40,0	10,63	10,37
1	„	Stickstoff	14,0		
3	„	Bleioxyd	334,6	55,82	66,13
			408,9	100,00	100,00.

3 Pb O, N C_{18} H_{10} O_5.

besteht.

§. 1003. *b Orceïn* (BetaOrceïn) N C_{18} H_{10} O_8. *Vorkommen und Darstellung* s. Note. *Eigenschaften.* Das b Orceïn kommt in seinen Eigenschaften mit dem a Orceïn überein. Es besitzt eine schön rothe Farbe und ist in Wasser nur wenig löslich. Durch neutrale Salze wird es aus der Lösung vollständig niedergeschlagen. Das b Orceïn fand bei 100° getrocknet *Kane* zusammengesetzt aus:

					Gefunden.		
18	At.	Kohlenstoff	110,30	55,45	55,30	54,97	54,58
10	„	Wasserstoff	10,00	5,05	5,35	5,07	4,92
8	„	Sauerstoff	64,00	39,50	39,35	39,96	40,50
1	„	Stickstoff	14,00				
				100,00	100,00	100,00	100,00.

Verhältniss des Kohlensäuregases zum Stickstoffgas wie 18 : 1.

§. 1004. *Verbindungen.* 1) Durch Aufnahme von Sauerstoff kann das b Orceïn in Azolitmin übergehen.

2) Wird die Verbindung des b Orceïns mit Bleioxyd mit *Schwefelwasserstoff* zersetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher aus b Orceïn und Schwefelblei besteht, und in der Farb-losen Lösung befindet sich eine Verbindung von Orceïn mit Schwefelwasserstoff. Dem schwarzen Niederschlag kann durch Kochen mit Weingeist keine Spur von Orceïn entzogen werden. Wird aber derselbe mit Ammoniak behandelt, so bildet sich eine sehr schöne, Purpur-rothe Flüssigkeit. Nach *Kane* bilden 2 At. Orceïn-Bleioxyd mit 7 At. Schwefelwasserstoff a) eine Verbindung von 1 At. Orceïn mit 6 At. Schwefelblei und b) eine Verbindung von 1 At. Orceïn mit 1 Schwefelwasserstoff.

Wird die Schwefelblei-Verbindung des Orceïns mit Salpetersäure oxydirt, so bildet sich schwefelsaures Bleioxyd, ohne Spur von freier Schwefelsäure, woraus hervorgeht, dass keine Schwefelverbindung des

nicht verändert wird. Bei 121° getrocknet wurde diese Verbindung zusammengesetzt gefunden aus:

					Gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	110,30	6,83	6,58
7	„	Wasserstoff	7,00	0,44	0,48
16	„	Sauerstoff	108,00	8,18	8,68
12	„	Bleioxyd	1344,00	84,55	84,26
			1569,30	100,00	100,00.

12 Pb O, C_{18} H_7 O_{16}.

Die Verbindung hält bei 82° noch 9 At. Wasser zurück.

Spaniolitmin-Silberoxyd. Schöne, Purpur-rothe Verbindung, welche am Lichte schwarz wird, und bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

					Gefunden.
18	At.	Kohlenstoff	110,30	18,53	18,92
7	„	Wasserstoff	7,00	1,18	1,61
19	„	Sauerstoff	152,00	25,64	25,55
3	„	Silber	324,90	54,65	53,92
			594,20	100,00	100,00.

3 Ag O, C_{18} H_7 O_{16}.

§. 1016. *Zusammenstellung der Verbindungen, welche durch Zersetzung des Erythrylins* (Erythrins) *und des Rocellins* (?) *gebildet werden.*

Erythrylin	C_{22} H_{26} O_6.
Pseudo-Erythrin (Lecanorin-Aether)	C_{22} H_{13} O_9.
Amarythrin	C_{22} H_{13} O_{14}.
Telerythrin	C_{22} H_9 O_{18}.
Azoerythrin	N C_{22} H_{19} O_{22}.

---

a Orceïn.	N C_{18} H_{10} O_5.
Leucorceïn	N C_{18} H_{10} O_5 + H_2.
Chlororceïn	N C_{18} H_{10} O_5 + Chl_2 (?).
Schwefelwasserstoff-Orceïn	N C_{18} H_{10} O_5 + S H (?).
b Orceïn	N C_{18} H_{10} O_8.
Leucorceïn	N C_{18} H_{10} O_8 + H_2.
Chlororceïn	N C_{18} H_{10} O_8 + Chl_2.
Schwefelwasserstoff-Orceïn	N C_{18} H_{10} O_8 + S H (?).

Azolitmin	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10}$.
Leucazolitmin	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10} + H_2$.
Chlorazolitmin	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10} + Chl$.
Schwefelwasserstoff-Azolitmin	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10} + S\ H$.

Rocellin	$C_{26}\ H_{24}\ O_6$.
Erythroleïn	$C_{26}\ H_{22}\ O_4$.
Erythroleïnsäure	$C_{26}\ H_{22}\ O_8$.
Erythrolitmin	$C_{26}\ H_{22}\ O_{12}$.
Spaniolitmin	$C_{26}\ H_{11}\ O_{23}$ oder $C_{18}\ H_7\ O_{19}$.

Das aOrceïn, bOrceïn und Azolitmin und ebenso Erythroleïn, Erythroleïnsäure und Erythrolitmin erscheinen als verschiedene Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals. *Kane* betrachtet jedoch das bOrceïn für ein Radical, welches er wegen seiner Purpurfarbe *Phönyl* nennt. Azolitmin, Leucorceïn und Chlororceïn sind nach ihm Verbindungen dieses Radicals:

b Orceïn	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_8 = Ph$.
Azolitmin	$= Ph + O_2$.
Leucorceïn	$= Ph + H_2$.
Chlororceïn	$= Ph + Chl_2$.

Es versteht sich jedoch von selbst, dass mit demselben Rechte auch a Orceïn und Azolitmin als Radicale betrachtet werden können. So wäre

a Orceïn	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_5 = Or$.
b Orceïn	$= Or + O_3$.
Azolitmin	$= Or + O_5$.
Leucorceïn	$= Or + H_2$.

u. s. w. und

Azolitmin	$N\ C_{18}\ H_{10}\ O_{10} = Az$.
Leucazolitmin	$= Az + H_2$.
Chlorazolitmin	$= Az + Chl$.

Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindungen vergleiche man §§. 246, 253, 254 und 845.

Farbstoffe des Indigo.

Roher Indigo.

Pigmentum indicum.

Chevreul: Gilbert's Annal. 42; 315.
Boudrimont: Erdm. Journal 16; 180.
J. Hilaire: ibid. 184.
Colin: Compt. rendus 1839; 2; 774.
Hervy: Erdm. und March. Journal 21; 157.
Girardin und *Preisser:* ibid. 176.
Berzelius: Lehrbuch 7; 187, und Pogg. Annal. 10; 105.
Schlumberger: Erdm. und March. Journal 26; 119.
Calvert: Journal de pharmac. et de chimie 6; 198.

§. 1017. *Vorkommen.* Indigo oder Indig ist eine hauptsächlich aus Indien kommende blaue Farbe, welche aus dem Blattgewebe mehrerer Pflanzen bei Zutritt der Luft oder Sauerstoff erhalten wird. Die Pflanzen, welche besonders zur Darstellung des Indigo angewandt werden, gehören vorzüglich zum Geschlechte *Indigofera,* so Indigof. tinctoria, Anis, disperma, argentea, coerulea, pseudo-tinctoria, hirsuta. Derselbe wird ferner erhalten aus *Nerium* tinctorium s. Writhia tinctoria, *Isatis* tinctoria und lusitanica, aus *Marsdenia* tinctoria, Spilanthus tingens, *Polygonum* tinctorium und chinense, *Galega* tinctoria, *Asclepias* tingens und *Amorpha* fruticosa (*Berzelius* Lehrbuch). Auch fand *Calvert* Indigo in den Stengeln einiger *Orchideen,* wie Limodorium Tankervillae, Phajus grandiflorus, Bletra Tankervillae. Der Farbstoff ist jedoch als solcher nicht in der frischen Pflanze enthalten, sondern er bildet sich erst, wenn der ausgepresste Saft oder der wässrige Auszug mit der Luft in Berührung gebracht wird. Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, kann der blaue Farbstoff des Indigo sich mit Wasserstoff im Momente seiner Abscheidung zu einer Farb-losen Verbindung vereinigen, welche in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, und aus den Untersuchungen von *Hervy, Preisser* und *Girardin* und Andern geht mit der grössten Wahrscheinlichkeit hervor, dass die frischen Pflanzen diese Farb-lose Verbindung vereinigt mit einer Basis enthalten, welche dann durch Oxydation in den gefärbten Zustand übergeht. Aus den Indig-gebenden getrockneten Pflanzen kann, wenn sie längere Zeit mit der Luft in Berührung waren, durch Extraction mit Wasser und Aussetzen des erhaltenen Infusums an die Luft nur wenig Indig erhalten werden,

ohne Zweifel, weil die Farb-lose lösliche Verbindung bereits in den oxydirten unlöslichen Zustand übergegangen ist. Werden die getrockneten Pflanzen mit Wasser übergossen, so stellt sich nach einiger Zeit eine ammoniakalische Gährung ein; der unlösliche Farbstoff vereinigt sich mit Wasserstoff, geht dadurch in den Farb-losen Zustand über und bleibt in Verbindung mit Ammoniak in dem Wasser gelöst. Kommt nun diese Lösung mit Luft in Berührung, so scheidet sich nach einiger Zeit der unlösliche Farbstoff wieder aus.

§. 1018. *Darstellung.* 1) Die Indigpflanzen, namentlich Nerium tinctorium, werden mit Luft-freiem Wasser bei mässiger Wärme ausgezogen; die erhaltene gelbe Flüssigkeit wird abgelassen, mit Kalkwasser vermischt und so lange an der Luft bewegt, bis sich aller Indigo in blauen Flocken niedergeschlagen hat. Dieselben werden auf einem Seihtuch gesammelt und getrocknet. 2) Aus den Indigofera-Arten wird der Indig auf folgende Weise erhalten: Die in der Blüthe stehenden frischen Pflanzen werden in einem grossen Gefässe mit Wasser übergossen und mit Gewicht beschwert. Nach kurzer Zeit beginnt eine schwache Gährung, es entweicht Kohlensäure- und Wasserstoffgas. Nach 6—24 Stunden wird die gelbe Flüssigkeit abgelassen, dieselbe wird mit Kalkwasser vermischt und wie in 1) behandelt. Auch aus *Waid* (Isatis tinctoria) kann nach beiden Methoden Indigo gewonnen werden. Der meiste Indigo wird in Ostindien aus Indigofera und Nerium gewonnen. (Der sogenannte *Guatimala-Indigo* wird in Amerika in der Gegend von Guatimala aus Indigofera argentea erhalten und gilt für die beste Sorte. Ueber Indig-Gewinnung aus Polygonum tinctorium und über Indig-Prüfung vrgl. man die oben citirten Abhandlungen.)

§. 1019. *Eigenschaften.* Der im Handel vorkommende Indigo besitzt eine dunkel-blaue Farbe und einen matten, muschligen Bruch. Wird er mit einem harten Körper zerrieben, so nimmt er die Farbe des metallischen Kupfers an. Je Metallglänzender dieser Strich und je leichter der Indigo ist, desto besser ist derselbe, d. h. desto mehr blauen Farbstoff enthält die Sorte. Der Indigo ist in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure), in Aether und in verdünnten Alkalien beinahe ganz unlöslich.

Nach den Untersuchungen von *Berzelius* ist der im Handel vorkommende Indigo ein Gemenge von *Indigblau*, *Indigleim*, *Indigbraun* und *Indigroth*. Er enthält ausserdem noch erdige Bestandtheile, welche, um das Gewicht zu vermehren, absichtlich während der Ausscheidung des Indigo zugesetzt werden.

Der Werth des Indigo wird durch den blauen Farbstoff bestimmt, dessen Quantität jedoch 50% selten übersteigt.

Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

Berzelius: l. c.

§. 1020. *Indigleim.* Fein zerriebener käuflicher Indigo wird mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure digerirt und das Ungelöste einige Mal mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen. Wird Schwefelsäure angewandt, so wird die freie Säure durch kohlensauren Kalk gefällt und filtrirt. Die filtrirte Lösung wird abgedampft und der trockne Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher den Indigleim löst. Nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt ein hellbrauner, durchsichtiger, glänzender, in Wasser löslicher Firniss, welcher einen Geschmack nach Fleischbrühe besitzt und in seinen übrigen Verhältnissen dem Kleber (§. 443) gleicht.

§. 1021. *Indigbraun. Darstellung.* Findet sich im rohen Indigo bisweilen mit Kalkerde, von der es durch Säure getrennt werden kann, und bisweilen auch mit einer Pflanzensäure verbunden. Der mit Säure behandelte Indigo wird mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali übergossen und gelinde erhitzt. Die Masse wird augenblicklich schwarz und in dem Verhältniss, als das Kali Indigbraun auflöst, schwillt dieselbe zu einem lockern Magma auf. Die alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und das gefällte Indigbraun auf einem Filter gesammelt. Um es von dem anhängenden Indigblau zu reinigen, wird der gewaschene Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockniss verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. (Auf dem Filter bleibt ein Gemenge von Indigbraun und Indigblau, welches sich im Wasser mit grüner Farbe löst, wesshalb der Rückstand nicht ausgesüsst werden darf.) Die Lösung wird mit Schwefelsäure vermischt und das gefällte Indigbraun noch feucht mit kohlensaurem Baryt digerirt. Das Indigbraun verbindet sich mit dem Baryt grösstentheils zu einer unlöslichen Verbindung; ein anderer Theil löst sich aber auf und bildet nach dem Eintrocknen einen durchsichtigen, glänzenden, braunen Firniss, welcher sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Der Rückstand enthält Baryt.

§. 1022. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Indigbraun ist schwerlich im reinen Zustande erhalten worden. Es reagirt weder sauer noch basisch, ist fast Geschmack-los und in Wasser nur wenig löslich. Beim Erhitzen wird es weich, quillt auf, raucht, riecht animalisch, verbrennt mit Flamme und hinterlässt eine schwierig verbrennliche, Baryt-haltige Kohle. Bei der trocknen Destillation wird ein schwarzes, zähes, schwer flüssiges brenzliches Oel, nebst Ammoniak-haltigem Wasser gewonnen. *Salpetersäure* zersetzt das Indigbraun; es entwickelt sich Stickoxydgas, und die Masse löst sich mit gelber Farbe zu einer trüben Flüssigkeit auf. Durch Zusatz von Wasser wird ein flockiger, braun-

gelber Stoff gefällt, der in reinem Ammoniak mit dunkel-brauner und gelber Farbe löslich ist. Die mit Wasser gefällte saure Flüssigkeit gibt nach dem Abdampfen zuerst Krystalle von Kleesäure und beim weitern Verdunsten eine blättrige, angeschossene Masse von anfangs saurem und später bitterem Geschmack. Wird dieselbe mit Kali gesättigt, so wird neben Salpeter eine krystallinische, braun-gelbe, bittere, in Weingeist lösliche und zerfliessliche Masse erhalten, welche aus Kali und einer eigenthümlich bittern Substanz besteht. Sie quillt beim Erhitzen auf, verpufft aber nicht. *Chlorgas* verursacht in der dunkeln Lösung des Indigbrauns einen Brand-gelben Niederschlag von Salzsäure und Indigbraun, auf welche ein Ueberschuss von Chlor nicht einwirkt. Nach dem Trocknen erscheint der Niederschlag schwarz.

§. 1023. *Verbindungen.* 1) *Mit den Säuren.* Das Indigbraun verbindet sich begierig mit den Säuren und bildet mit denselben in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Wird das Indigbraun aus seiner alkalischen Lösung durch eine Säure gefällt, so entsteht ein voluminöser, brauner, in dünnen Kanten durchsichtiger Niederschlag, welcher, auch nach dem Auswaschen der freien Säure, noch sauer auf Lakmus reagirt, und das Waschwasser, indem sich eine geringe Menge löst, gelb färbt. Wird die Verbindung des *Indigbrauns* mit *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* lange mit Wasser gekocht, so färbt sich dieses gelb; das Ungelöste schrumpft zusammen und wird so hart, dass es sich in der Flüssigkeit pulvern lässt.

Mit der *Essigsäure* gibt das Indigbraun zwei Verbindungen, von welchen die eine mit einem Minimum von Essigsäure in Wasser löslich, die andere, an Säure reichere, darin unlöslich ist. Die *lösliche* wird erhalten, wenn die Auflösung des Indigbrauns in kaustischem Kali mit Essigsäure schwach übersättigt und dann zur Trockniss verdunstet wird. Es bleibt eine schwarze, gesprungene, braune Masse, aus welcher Weingeist das essigsaure Kali auszieht, während das essigsaure Indigbraun zurückbleibt. Wird diese Verbindung mit Weingeist gekocht, so verliert sie ihre Löslichkeit in Wasser. Das *unlösliche* essigsaure Indigbraun wird gefällt, wenn ein grosser Ueberschuss von Essigsäure angewandt wird.

2) *Mit den Salzbasen.* Die *Alkalien* sättigt das Indigbraun vollständig und bildet mit denselben dunkel-braune, in Wasser lösliche Verbindungen. Wird eine Auflösung von Indigbraun in Kali mit Essigsäure auf das Genaueste gesättigt, so bleibt nach dem Abdampfen ein Rückstand von *Indigbraun-Kali* und essigsaurem Kali, welches letztere durch Weingeist entfernt werden kann. Wird die wässrige Lösung des Indigbraun-Kali's abgedampft, so bleibt eine glänzende, schwarze Masse zurück, welche in lange, Nadel-förmige, prismatische, Krystall-ähnliche Stücke zerspringt. Mit *Baryt* gibt das Indigbraun eine sehr schwer lösliche und mit *Kalk* eine unlösliche Verbindung. Wird eine Lösung von Indigbraun in Kali mit Kalkhydrat gekocht, so wird das Indigbraun vollständig gefällt. Weder die *essigsaure* noch die *alkalische* Lösung des

Ingigbrauns gibt mit *Cyaneisenkalium*, *Sublimat* und *Galläpfeltinctur* einen Niederschlag. *Neutrales* und *basisch essigsaures Bleioxyd* und *schwefelsaures Eisenoxyd* bringen dunkle Fällungen hervor.

§. 1024. *Indigroth. Darstellung.* Der mit Säure und Alkali ausgezogene Indigo wird mit Weingeist von 0,85 spez. Gewicht so lange ausgekocht, bis derselbe nicht mehr roth, sondern hellblau wird. Von den dunkelrothen, weingeistigen Auszügen wird der Weingeist grösstentheils abdestillirt und das abgescheidene Indigroth durch Filtriren vom Rückstand getrennt. Die Lösung besteht aus einer gemeinschaftlichen Verbindung von Indigroth und Indigbraun mit Alkali. Um daraus das Indigroth zu gewinnen, wird das Ganze verdunstet, das Salz-artige Extract in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure schwach übersättigt. Das Indigbraun bleibt gelöst. Das gefällte Indigroth wird durch Auswaschen, Auflösen in Weingeist etc. gereinigt.

§. 1025. *Eigenschaften.* Das Indigroth ist ein schwarz-braunes Pulver, welches in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist, und auch von Weingeist und Aether mit tief dunkel-rother Farbe nur in geringer Menge aufgenommen wird. Die Lösungen werden durch Verdünnen schon roth; werden sie verdunstet, so bleibt das Indigroth als dunkel-braunes Pulver zurück.

§. 1026. *Zersetzungen.* Wird das Indigroth an der Luft schnell erhitzt, so schmilzt es, raucht, entzündet sich und verbrennt mit heller, russender Flamme. *Bei der Destillation* in Luft-freien Gefässen liefert es im Anfang ein Farb-loses Sublimat, dann schmilzt es, kocht und verkohlt sich. Wird das erhaltene krystallinische Sublimat mit Weingeist digerirt, so löst sich das vorhandene Indigroth auf, während die Krystalle zum Theil im ungefärbten Zustand zurückbleiben.

Das erhaltene Sublimat ist Schnee-weiss und besteht aus glänzenden, durchsichtigen, microscopischen Nadeln. Dieselben sind ohne Geschmack und Geruch, reagiren weder sauer noch basisch und lösen sich langsam in Aether und Weingeist. Die Lösungen haben eine etwas bräunliche Farbe und geben beim freiwilligen Verdunsten kleine, durchsichtige, Farb-lose Krystallkörner. *Verdünnte Salpetersäure* färbt das Sublimat augenblicklich roth und der erhaltene Körper gleicht wieder ganz dem Indigroth. *Concentrirte, rauchende Salpetersäure* löst es mit schön Purpur-rother Farbe; beim Erwärmen bildet sich unter Zersetzung eine gelbe Lösung; die gleichen Verhältnisse zeigt auch das Indigroth.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass bei der Sublimation das Indigroth reducirt wird. *Schwefelsäure* im concentrirten Zustande löst den sublimirten Körper langsam und mit schön Citronen-gelber Farbe auf. Aus der Lösung schlägt Wasser einen braungelben Körper nieder, welcher aus dem Sublimat und aus Schwefelsäure besteht. *Concentrirte Salzsäure* verbindet sich ebenfalls mit demselben und färbt ihn Brandgelb. *Essigsäure* löst, ohne sich zu färben, nur eine Spur auf. Von *kaustischen Alkalien* wird es selbst durch Kochen nicht gelöst. Wird das Sublimat in einem Luftstrome erhitzt, so schmilzt es und wird gelb,

nimmt aber nach dem Erkalten wieder krystallinischen Bruch an. Stärker erhitzt geräth es ins Kochen und geht, unter theilweiser Zersetzung, in flüssiger Gestalt über. Dabei entwickelt sich weder Ammoniak noch eine Säure. An der Luft raucht es und verbrennt mit russiger Flamme, unter Zurücklassung einer Spur schwer verbrennlicher Kohle.

Indigblau.

Reiner Indigo. Indinoxydul, Berzelius.

$N C_{16} H_5 O_2$.
Atomgewicht: H = 1 . 131,17. O = 100 . 1639,50.
100 Theile: N 10,78 C 73,18 H 3,80 O 11,32.*)

L. Royer und *Dumas:* Schweigger's Journal 36; 277.
Crum: ibid. 38; 22.
Liebig: Magaz. der Pharm. 18; 192.
Berzelius: Lehrbuch 7; 187, und Erdm. und March. Journal 26; 119.
Dumas: Pogg. Annal. 29; 74, und Erdm. und March. Journal 24; 193.
Erdmann: Erdm. und March. Journal 19; 329, 22; 258, 24; 1.
Marchand: ibid. 20; 261.
Laurent: ibid. 25; 430, 26; 123, und Revue scientif 1844. September.
Fritzsche: Erdm. und March. Journal 28; 16 und 193.
Muspratt: Annal. der Pharm. 51; 271.
Hoffmann: Annal. der Pharm. 53; 1.
Cahours: Annal. de chimie et de physiq. 13; 87.

§. 1027. *Vorkommen und Darstellung.* Das Indigblau macht den wesentlichen Bestandtheil des rohen Indigo's aus. Dasselbe war, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, der Gegenstand vieler ausgezeichneter Untersuchungen, so von *Berzelius, Dumas* und ganz vorzüglich von *Erdmann* und *Laurent.* 1) *Berzelius* gibt zur Darstellung des reinen Indigblau folgende Vorschrift:

*) Das Indigblau wurde von *Crum*, *Ure*, *Erdmann*, *Marchand*, *Dumas* und *Laurent* analysirt. Die Untersuchungen von *Dumas* und *Laurent*, sowie die neuesten von *Erdmann*, haben zu der obigen Formel geführt. Ich theile nur einige der erhaltenen Resultate mit:

	Dumas.				*Erdmann.*	*Laurent.*	
Kohlenstoff	73,3	73,5	72,7	73,3	73,99	73,30	73,16
	Erdmann.						
Wasserstoff	3,99	3,94	3,82		3,80	3,88	3,91
	Erdmann.				*Dumas.*		
Stickstoff	10,90	10,57	10,65		10,30	10,80	10,80

Die frühern Analysen von *Erdmann* gaben 2 % Kohlenstoff mehr.

Der durch die Behandlung mit Salzsäure, verdünntem Kali und Auskochen mit Weingeist vom Indigleim, Indigbraun und Indigroth befreite rohe Indigo wird im höchst fein zertheilten Zustande mit dem doppelten Gewicht frisch gelöschtem Kalk innig gemischt und die Masse in eine Flasche gebracht, welche das 150fache vom Gewicht des Indigo's fassen kann. Die Flasche wird mit siedend heissem Wasser gefüllt, dann $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Indig schwefelsaures Eisenoxydul zugefügt, das Ganze Luftdicht verschlossen, gut umgeschüttelt und mehrere Stunden stehen gelassen. Es tritt nun die in §. 845 angegebene Reaction ein; es bildet sich Eisenoxyd und Indigweiss, welches sich in dem Kalkwasser mit gelber Farbe löst. (Statt Kalk kann auch Kali oder Natron angewandt werden.) Die gelbe Lösung wird abgelassen, mit verdünnter Salzsäure vermischt und längere Zeit mit der Luft in Berührung gebracht. Die Salzsäure hält den Kalk und die übrigen beigemengten Stoffe gelöst, während das Indigblau zu Boden fällt und durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure und dem anhängenden Chlorcalcium befreit wird.
2) Vier Unzen gepulverter roher Indigo und ebenso viel Traubenzucker (statt reinem Traubenzucker kann auch Honig genommen werden) werden in einer 12 Pfund haltigen Flasche mit etwas heissem Weingeist von 75% übergossen, und mit einer Auflösung von sechs Unzen höchst concentrirter Natronlauge in einer hinreichenden Menge heissem Weingeist vermischt. Die Flasche wird nun unter starkem Umschütteln ganz mit heissem Weingeist angefüllt und dann, gut verkorkt, der Ruhe überlassen. Nach einigen Stunden wird die klare, schön rothe Flüssigkeit mit einem Heber in eine grössere Flasche übergeführt und leicht bedeckt einige Tage stehen gelassen. Ist die Oxydation beendigt, so wird filtrirt, und das Indigblau anfangs mit Weingeist und dann mit heissem Wasser so lange ausgesüsst, bis das Waschwasser klar abläuft *(Fritzsche)*.

3) *Durch Sublimation.* Nach *Crum* wird der Indigo zwischen die Deckel von zwei Platintiegeln gebracht, welche höchstens $\frac{3}{8}$ Zoll von einander entfernt sind. Der untere Deckel wird durch eine Weingeistlampe so lange erhitzt, als noch ein Zischen beobachtet wird, und dann die Lampe entfernt. Am obern Deckel befinden sich bei 20% sublimirtes Indigblau in Krystallen, welches aber nach *Berzelius* durch mehrmaliges Auskochen mit Weingeist von dem brenzlichen Oele, welches sich stets bildet, befreit werden muss.

§. 1028. *Eigenschaften.* Das nach der Methode von *Fritzsche* dargestellte Indigblau bildet ein gröbliches Pulver, welches

sich durch eine, besonders im Sonnenlichte, sehr glänzende Kupferfarbe auszeichnet und dadurch seine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen gibt. Das *sublimirte* Indigblau erscheint in vierseitigen Prismen mit rectangulärer Basis. Die mit Weingeist behandelten Krystalle sind Blätter, welche bei reflectirtem Lichte Metallschuppen von dunkler Farbe ähnlich sind; sind sie sehr dünn, so erscheinen sie blau. Nach *Crum* sind die Krystalle unter dem Microscop beim schiefen Durchsehen roth und beim senkrechten blau, wie eine verdünnte schwefelsaure Indiglösung. Das Indigblau ist Geschmack- und Geruch-los, vollkommen indifferent und in Wasser und Aether ganz unlöslich; auch Weingeist nimmt nur beim Kochen eine Spur auf und erlangt dadurch eine blaue Farbe. Oliven- und Terpentinöl färben sich beim Kochen mit Indigblau etwas blau; nach dem Erkalten schlägt sich aber die Spur Indigblau, welche aufgelöst war, vollständig nieder. *Verdünnte Säuren* und *Alkalien* sind ohne Wirkung auf dasselbe. Sein spezifisches Gewicht ist nach *Crum* 1,35; sein Sublimationspunkt liegt bei 290°, und wird das Indigblau in einem offenen Gefässe erhitzt, so verdampft es vollständig in durchsichtigen, Purpur-rothen Dämpfen, ohne Kohle zu hinterlassen.

§. 1029. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Wird das Indigblau in verschlossenem Gefässe erhitzt, so sublimirt es grösstentheils unverändert. Ein kleiner Theil jedoch zersetzt sich und veranlasst die Bildung eines *brenzlichen Oeles;* permanente Gase und Wasser werden nicht gebildet. Das erhaltene Oel ist dunkel, fast fest, besitzt einen schwachen, unangenehmen, Tabakähnlichen Geruch und ist schwierig mit dunkel-brauner Farbe in Weingeist löslich. Wird die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so setzt sich ein Harz-ähnlicher Stoff ab. Die Masse erhärtet an der Luft und verliert grösstentheils ihren Geruch. Je unreiner das Indigblau ist, desto mehr Oel wird gebildet. In der Retorte bleibt eine poröse, halb-geschmolzene Kohle *(Berzelius).* Unter den Destillationsprodukten des rohen Indigo's befindet sich nach *Unverdorben* Anilin *(Benzidin).*

2) Wird ein Gemenge von reinem Indigblau und *Bleisuperoxyd* anhaltend mit Wasser gekocht, so wird eine blassgelbe Lösung erhalten, welche sich beim Erkalten trübt, nach dem Verdunsten zur Trockniss ein gelbes Pulver hinterlässt und aus mehrern Produkten besteht, welche durch Oxydation des Indigblau's gebildet werden. Wird die in Wasser vertheilte Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine braun-gelbe Lösung erhalten, die nach dem Verdunsten eine sehr

geringe Menge einer Harz-ähnliche Substanz hinterlässt, in welcher Spuren eines krystallinischen Körpers eingemengt sind. Das Schwefelblei gibt mit kochendem Weingeist eine dunkel-braune Lösung, die beim Vermischen mit Wasser, sowie beim Verdunsten eine braune, Harz-ähnliche Substanz absetzt, welche in siedendem Wasser schmilzt. Wird die gelbe Bleiverbindung sogleich mit Weingeist übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleiben die abgeschiedenen Substanzen in Weingeist gelöst. Wird die durch Fällung der weingeistigen Lösung erhaltene Masse mit Wasser ausgekocht, so löst sich in denselben, neben etwas Harz, eine kleine Menge einer andern Verbindung auf, welche nach dem Verdunsten in undeutlichen Krystallen anschiesst *(Erdmann)*.

3) *Concentrirte* Auflösungen von *Chromsäure* zerstören das Indigblau, besonders in der Wärme, augenblicklich unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von *Chromoxyd*. Eine *verdünnte Chromsäure*-Lösung dagegen löst das Indigblau zu einer klaren, gelb-braunen Flüssigkeit auf, die auch nach längerem Stehen klar bleibt. Wird Indigblau mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure bis *nahe* zum Sieden erhitzt, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung nach dem Erkalten *Isatin* heraus *(Erdmann, Laurent)*.

1	At.	Indigblau	$N\,C_{16}\,H_5\,O_2$
+ 2	„	Sauerstoff	O_2
= 1	„	Isatin	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4$

Das Isatin wird nach *Laurent* auch erhalten, wenn gepulverter, mit Wasser zu einem flüssigen Brei angerührter Indigo bei mässiger Wärme so lange mit *gewöhnlicher Salpetersäure* behandelt wird, bis die blaue Farbe verschwunden ist, die zersetzte Masse dann bis zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt wird.

Bei weiterer Einwirkung der *Salpetersäure* geht unter Bildung von Kohlensäure das Isatin zuerst in *Nitrospiroylsäure* und später in *Pikrinsalpetersäure* über:

1	At.	Nitrospiroylsäure (Indigsäure)	$= C_{14}\,H_4\,O_4 + N\,O_4$.
3	„	Pikrinsalpetersäure	$= C_{12}\,H_3\,O_2 + 3\,N\,O_4$.

Es verliert demnach das Indigblau bei der weitern Zersetzung Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und nimmt dafür $N\,O_4$ auf. Nach *Fritzsche* (Erdm. Journal 16; 507) entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigblau noch eine flüchtige Substanz, welche die Eigenschaften eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, flüchtigen Oeles besitzt, in Nadelförmigen Krystallen krystallisirt, in hoher Temperatur zu einer

klaren, gelben Flüssigkeit schmilzt, sich vollständig verflüchtigt, in Wasser löslich ist, und einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack besitzt. Die Lösung reagirt sauer. Dieser Stoff bildet mit *Kali* und *Ammoniak* dunkelgelb gefärbte Verbindungen.

3) Im trockenen Zustande wirkt *Chlorgas*, selbst bei 100°, nicht zersetzend auf Indigblau. Wird aber dasselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und dann Chlorgas in denselben geleitet, so verschwindet die blaue Farbe des Indigblau allmälig; die Masse färbt sich erst grau-grün und zuletzt gelb. Ausser Chlorwasserstoffsäure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, wird weder Kohlensäure, noch ein anderes Gas-förmiges Produkt gebildet. Bei der ersten Einwirkung des Chlors bildet sich durch Wasserzersetzung Chlorwasserstoffsäure und Isatin, welches dann bei der weitern Zersetzung in *Chlor-* und *Bichlorisatin* übergeht (Seite 288). *(Erdmann.)*

Chlorisatin	$N\,C_{16}\,H_4\,O_4\,Chl.$
Bichlorisatin	$N\,C_{16}\,H_3\,O_4\,Chl_2.$

Ausserdem bildet sich durch weitere Zersetzung des Indigblaus noch sogenanntes Chlorindopten, welches ein Gemenge ist von *c Chloranilin* (Chlorindatmit, *Erdmann*) *Chlorbenzidin* und *b Chlorspirolsäure* (Chlorindoptensäure, *Erdmann*, Chlorophenissäure, *Laurent*).

b Chlorspirolsäure	$C_{12}\,H_3\,O_2 + Chl_3.$
Chloranilin	$N\,C_{12}\,H_4 + Chl_3.$

Diese Verbindungen entstehen also, in dem aus dem Indigblau, wie bei der Bildung der Nitrospiroylsäure und Pikrinsalpetersäure, Kohlenstoff aus dem Radicale des Indigblaus als Kohlensäure ausgeschieden wird *(Hoffmann).* Wird die mit Chlor behandelte Masse destillirt, so gehen die zuletzt genannten Verbindungen über, während das Chlorisatin gemengt mit einem harzigen Stoff zurückbleibt *(Erdmann).*

Ganz gleich der Einwirkung des Chlors ist die des Broms; es bilden sich:

Bromisatin	$N\,C_{16}\,H_4\,O_4\,Br.$
Bibromisatin	$N\,C_{16}\,H_3\,O_4\,Br_2.$
Bromspirolsäure	$C_{12}\,H_3\,O_2\,Br_3.$
Bromanilin	$N\,C_{12}\,H_4\,Br_3$ (?).

Wird *Jod* mit Indigblau gemischt, und die Mischung erwärmt, so erfolgt ebenfalls Zersetzung. Wird hingegen Jod, Indigblau und Wasser mit einander geschüttelt, so findet keine Einwirkung statt.

4) Wird Indigblau bei Anwesenheit eines freien Alkalis und Wasser bei abgehaltener Luft mit Stoffen in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff aufzunehmen vermögen, wie mit *schwefligund phosphorigsauren Salzen*, *Phosphor-* und *Schwefelmetallen*, namentlich *Schwefel-Kalium* und *Natrium*, *Schwefelantimon*, *Schwefelarsenik*, *Zink*, *Eisen* und *Zinn* bei Anwesenheit von verdünnten Säuren, *Eisenoxydul* und *Eisenoxydulsalzen*, *Zucker* und andern *organischen Stoffen*, so bildet sich meistens durch Wasserzersetzung *Indigweiss* (Leucindigin, farbloser Indig, reducirter Indig) [§. 246].

	1 At.	Indigblau	$N\,C_{16}\,H_5\,O_2$
+	1 „	Wasserstoff	H
=	1 „	Indigweiss	$N\,C_{16}\,H_6\,O_2$.

5) *Concentrirte und besonders rauchende Schwefelsäure* löst das Indigblau mit Leichtigkeit und ohne Bildung von schwefliger Säure auf. Nach *Berzelius* entstehen zwei eigenthümlich gepaarte Säuren, welche er *Indigblauschwefelsäure* und *Indigblau-Unterschwefelsäure* genannt hat, welche aber nach *Dumas* in der Zusammensetzung nicht verschieden sind; ausserdem bildet sich noch *Purpurschwefelsäure* (Phönizinschwefelsäure). Die Zusammensetzung dieser Säuren ist nach *Dumas* neuesten Untersuchungen folgende:

Indigblauschwefelsäure	$N\ C_{16}\ H_4\ O_2 \left\{\begin{matrix} S \\ O_2 \end{matrix}\right. + S\,O_3,\ H\,O.$
Purpurschwefelsäure	$(N_2\ C_{32}\ H_{10}\ O_4,\ S\,O_3) + S\,O_3,\ H\,O.$

Die Indigblauschwefelsäure ist daher eine gepaarte Schwefelsäure I. Klasse (§§. 235 u. 236) und die Purpurschwefelsäure gehört zu den gepaarten Säuren II. Klasse (§. 237. Die Indigblauschwefelsäure ist demnach *Sulfindigblauschwefelsäure*, während die Purpursäure *Indigblauschwefelsäure* darstellt.

Nach den Untersuchungen von *Dumas* bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigblau zuerst Purpurschwefelsäure und erst bei längerer und stärkerer Einwirkung Indigblauschwefelsäure.

Wird der Dampf der *Wasser-freien Schwefelsäure* mit käuflichem Indigo zusammengebracht, so bildet sich nach *Dobereiner* (Schweigger's Journal 13 und 14; 372) unter Erhitzung eine schöne, Purpur-rothe Flüssigkeit, welche zu einer festen, Carmoisin-rothen Masse gesteht, in Schwefelsäurehydrat mit violetter, und in Wasser unter Abscheidung von etwas Kohle mit dunkelblauer Farbe löslich ist. Nach *Chevreul* (Gilberts Annal. 42; 320) löst sich das Indigblau in kalter Schwefelsäure zuerst mit gelber Farbe auf; die Farbe geht dann in Grün und zuletzt in Blau über. Wird die gelbe, mit Wasser verdünnte Lösung der Lö

dargeboten, so soll sich erst Indigblau niederschlagen. Wird die gelbe Lösung in verschlossenen Gefässen einige Stunden gelassen, so entsteht nach *Crum* Purpurschwefelsäure. *Verdünnte Schwefelsäure* äussert keine Wirkung auf das Indigblau. Die rauchende Säure löst um so mehr, je mehr Wasser-freie sie enthält. Von der *englischen Schwefelsäure* ist 1½ Mal so viel zur Lösung nöthig, als von der Nordhäuser. Die Lösung von 1 Theil Indigblau in 6 Theilen rauchender Schwefelsäure färbt nach *Berzelius* 500,000 Theile Wasser deutlich blau.

Die relativen Verhältnisse, in welchen Indigblauschwefelsäure und Purpurschwefelsäure gebildet werden, sind veränderlich. Je rauchender die Säure ist, desto mehr Indigblauschwefelsäure wird gebildet. Englische Schwefelsäure gibt weniger Indigblauschwefelsäure und mehr Purpurschwefelsäure als die rauchende.

6) Wird gepulvertes Indigblau in *concentrirte kochende Kalilauge* von 1,45 spez. Gewicht, deren Siedpunkt bei 150° liegt, eingetragen, so wird dasselbe ohne Entwicklung von Ammoniak vollständig mit gelbrother Farbe gelöst. Bei fortgesetztem Eintragen von Indigblau in die auf 150° erhitzte Flüssigkeit, tritt nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner, gelber Krystalle ein, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, indem sich theils ein gelbes Kalisalz, theils Kalihydrat ausscheidet. (Wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau bis zum Kochen erhitzt, und werden in die Masse Stücke von Aetzkali eingetragen, so bildet sich noch in reichlicher Menge eine dunkelfarbige Substanz. Wird aber die bei 150° siedende Kalilauge vor dem Eintragen des Indigblau mit chlorsaurem Kali gesättigt, so findet die Bildung dieses dunkelfarbigen Körpers nicht statt.) In Wasser löst sich die erhaltene Masse mit braungelber Farbe auf, aber in dem gleichen Momente wird auch eine Abscheidung von Indigblau beobachtet (bei Anwendung von chlorsaurem Kali wird Indigblau nur in geringer Menge abgeschieden. Es wird daher ohne Anwendung desselben ohne Zweifel etwas Indigweiss gebildet). Auch aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei Berührung mit der Luft Indigblau ab, was erst nach längerem Stehenlassen aufhört. Wird die alkalische Flüssigkeit sogleich beinahe mit einer Säure gesättigt, so bildet sich ein blau-grüner Niederschlag, und in der vom Niederschlag abfiltrirten Gold-gelben Flüssigkeit, welche kein Indigblau mehr absetzt, entsteht durch einen Ueberschuss von Säure ein reichlicher, flockiger Niederschlag von *Chrysanilsäure*.

Wird statt Wasser, Weingeist zur Auflösung der alkalischen Masse angewandt, so entsteht eine intensiv dunkelgrün gefärbte

Lösung, aus welcher sich nicht unter allen Umständen Indigblau absetzt, sondern gewöhnlich nur dann, wenn die dunkelfarbige Substanz in grosser Menge vorhanden ist. Aus der weingeistigen, mit Wasser verdünnten Lösung scheiden Säuren *Chrysanilsäure* aus. Bleibt aber die grüne, weingeistige Lösung längere Zeit mit der Luft in Berührung, so nimmt sie Sauerstoff auf, und die grüne Farbe geht allmälig in eine hellbraune über; dabei verwandelt sich die Chrysanilsäure in *Anthranilsäure* (*Fritzsche*).

Wird nach *Liebig* die alkalische Lauge mit dem Indigblau im Sieden erhalten, das verdampfte Wasser bisweilen ersetzt, und noch ehe der Indig vollständig verschwunden, zu der concentrirten Lauge Braunstein in kleinen Portionen so lange gesetzt, bis eine Probe in Wasser gelöst, kein Indigblau mehr absetzt, so besteht die Masse fast bloss aus *anthranilsaurem Kali*, gemengt mit freiem Kali.

1 At. Indig	$N\,C_{16}\,H_5\,O_2$	=	1 At. Anthranilsäure	$N\,C_{14}\,H_7\,O_4$
6 „ Wasser	$H_6\,O_6$		2 „ Kohlensäure	$C_2\,O_4$
	$N\,C_{16}\,H_{11}\,O_8$		4 „ Wasserstoff	H_4
				$N\,C_{16}\,O_{11}\,O_8$.

Der frei gewordene Wasserstoff verwandelt wahrscheinlich ein Theil Indigblau in Indigweiss. Wird zugleich Braunstein hinzugesetzt, so entstehen aus:

1 At. Indigblau	$N\,C_{16}\,H_5\,O_2$	=	1 At. Anthranilsäure	$N\,C_{14}\,H_7\,O_4$
+ 4 „ Sauerstoff	O_4		2 „ Kohlensäure	$C_2\,O_4$
+ 2 „ Wasser	$H_2\,O_2$			$N\,C_{16}\,H_7\,O_8$.
	$N\,C_{16}\,H_7\,O_8$			

Die Anthranilsäure zersetzt sich dann beim Kochen weiter in Anilin (Benzidin) und Kohlensäure.

Wird nach *Gerhardt* das Indigblau der Einwirkung des *geschmolzenen Kalihydrats* ausgesetzt, so soll unter Entwicklung von Ammoniak *Baldriansäure* gebildet werden. Nach *Cahours* bildet sich, wenn Indigblau über 300⁰ der Einwirkung des festen Kalihydrats ausgesetzt wird, *Spiroylsäure*. Bei zu hoher Temperatur bildet sich nur eine braune Masse. Die Spiroylsäure entsteht ohne Zweifel durch weitere Zersetzung der Anthranilsäure.

1 At. Anthranilsäure	$N\,C_{16}\,H_7\,O_8$	=	1 At. Spiroylsäure	$C_{14}\,H_6\,O_6$
2 „ Wasser	$H_2\,O_2$		1 „ Ammoniak	$N\,H_3$
	$N\,C_{16}\,H_9\,O_{10}$.			$N\,C_{14}\,H_9\,O_6$.

Wird nach den Versuchen von *Muspratt* Indigblau in einer silbernen Schaale so lange mit Kalihydrat erhitzt, bis aller Farbstoff zerstört ist, so bildet sich *Essigsäure*, aber keine Baldriansäure. Auch *Winkler* konnte bei gleicher Behandlung keine Baldriansäure erhalten.

Indigblauschwefelsäure und Sulfindigblauschwefelsäure.

Indigblauschwefelsäure: $(2\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2,\ S\ O_3),\ S\ O_3$ (§. 236).

Sulfindigblauschwefelsäure: $N\ C_{16}\ H_4\ O_2 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\right.$ $S\ O_3$ (§. 237).

Crum: Schweigger's Journal 38; 22.
Berzelius: Lehrbuch 7; 211, und Pogg. Annal. 10; 217.
Dumas: Erdm. und March. Journal 10; 224, und 24; 200.

§. 1030. *Indigblauschwefelsuure* (Purpurschwefelsäure, *Dumas*. Indigpurpur, *Berzelius*. Phönizinschwefelsäure, *L. Gmelin*). $(2\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2,\ S\ O_3),\ S\ O_3$.

Bildung und Darstellung. Die Indigblauschwefelsäure wurde von *Crum* entdeckt und beschrieben. *Berzelius* untersuchte besonders die Salze derselben und *Dumas* stellte ihre Zusammensetzung fest. Sie wird erhalten, wenn ein Theil Indigblau fein zerrieben mit 7 bis 8 Theilen englischer Schwefelsäure so lange in einer verschlossenen Flasche geschüttelt wird, bis die Mischung eine grüne Farbe angenommen hat. Das Gemenge wird mit vielem Wasser verdünnt, wodurch ein Niederschlag von Indigblauschwefelsäure und unverändertem Indigblau entsteht, während die Indigblauunterschwefelsäure gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ist die freie Schwefelsäure entfernt, so löst sich die Indigblauschwefelsäure im reinen Wasser auf, während das Indigblau zurückbleibt. Nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt die reine Indigblauschwefelsäure zurück. Dieselbe kann auch aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt werden.

§. 1031. *Eigenschaften.* Im trockenen Zustande ist die Indigblauschwefelsäure eine feste, dunkelblaue Masse, welche sich vollständig in reinem Wasser und Weingeist mit blauer Farbe löst. Wird sie längere Zeit mit *concentrirter Schwefelsäure* stehen gelassen, so geht sie in Sulfindigblauschwefelsäure über.

$\frac{1}{2}$ At.	Indigblauschwefelsäure	$N\,C_{16}\,H_5\,O_2,\ S\ O_3$
1 „	Schwefelsäure	$S\ O_3$
		$N\,C_{16}\,H_5\,O_2,\ S_2\ O_6.$

geben:

1 At.	Sulfindigblauschwefelsäure	$N\,C_{16}\,H_4\,O_2,\ S_2\ O_5$
1 „	Wasser	$H\quad O$
		$N\,C_{16}\,H_5\,O_2,\ S_2\ O_6.$

Dumas fand die Indigblauschwefelsäure zusammengesetzt aus:

				Gefunden.		
32 At.	Kohlenstoff	196,16	56,5	54,7	55,4	bei 180° getrocknet
10 „	Wasserstoff	10,00	2,9	3,0	3,0	und
4 „	Sauerstoff	32,00				C = 6,13.
2 „	Stickstoff	28,00				
2 „	Schwefelsäure	80,00	23,1	24,2	24,2	
		346,16.				

Kaustische Alkalien zerstören die Säure allmälig.

§. 1032. *Verbindungen.* Wird zu der wässrigen Lösung der Indigblauschwefelsäure *irgend ein Salz* gebracht, so wird nach *Berzelius* die Säure des Salzes frei, während eine Verbindung der Indigblauschwefelsäure mit der Basis des Salzes gebildet wird. Die Flüssigkeit wird trübe, und es entsteht ein flockiger, Purpur-farbiger Niederschlag, welcher von allen Salzen ein gleiches Aussehen hat, aber je nach der Basis verschieden in Wasser löslich ist. Säuren und Erwärmung hindern die Fällung nicht. Ist die Indigblauschwefelsäure in 60 Theilen Wasser gelöst, so entsteht nach *Crum* durch *Salmiak*, *chlorsaures Kali*, *Cyaneisenkalium* und *Chlornatrium* eine Fällung, bei grösserer Verdünnung aber nicht. *Schwefelsaures Kali*, *Salpeter* und *Chlorkalium* erzeugen in der 100fachen, *schwefelsaure Bittererde*, *schwefelsaures Kupferoxyd* in der 2000fachen, *schwefelsaures Eisenoxydul* in der 3000fachen und *Chlorcalcium* und *Alaun* noch in der 8000fachen Verdünnung der Säure einen Niederschlag.

Die indigblauschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Weingeist als in Wasser; die Lösungen sind blau. Die Verbindungen mit *Kalk*, *Bittererde*, *Zinkoxyd*, *Eisenoxydul* und *Kupferoxyd* ertheilen dem Wasser nur eine sehr schwach blaue Farbe. Die *Indigblauschwefelsäure sättigt nur 1 At. Basis.*

Indigblauschwefelsaures Ammoniak. Wird dasselbe erhitzt, so entweicht nach *Berzelius* schweflige Säure, schwefligsaures Ammoniak, zugleich bildet sich ein rother Dampf, welcher condensirt nicht ganz mit dem Indigblau übereinkommt. Dieser Stoff besitzt

bisweilen an den untersten Kanten eine glänzende, grüne Farbe, gleich den Flügeln der spanischen Fliege, und wird beim Glätten braun, aber nicht Kupfer-farbig. Die Salze mit fixen Basen halten diesen Stoff zurück.

Indigblauschwefelsaures Kali. Zu einer Lösung von Indigblauschwefelsäure wird essigsaures Kali gesetzt. Es fallen Purpurfarbige Flocken nieder, welche zuerst mit einer Auflösung von essigsaurem Kali und dann mit Weingeist abgewaschen werden. Nach *Dumas* hinterlässt das Salz beim Verbrennen 22,2 % schwefelsaures Kali als Rückstand. Diess entspricht der Formel:

$$KO, (2 N C_{16} H_5 O_2, SO_3), SO_3 = 21{,}4\ \%\ KO, SO_3.$$

Indigblauschwefelsaurer Kalk. Wird die schwefelsaure Indiglösung mit *kohlensaurem Kalk* gesättigt, so entsteht ein rother Niederschlag, welcher aus Gips und aus *indigblauschwefelsaurem Kalk* besteht. Wird der Gips durch Digestion mit kohlensaurem Kali zersetzt, und der entstandene kohlensaure Kalk durch Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein dunkelrother Niederschlag, aus welchem durch eine grosse Menge kochenden Weingeist der indigblauschwefelsaure Kalk ausgezogen werden kann *(Berzelius)*.

Werden die *indigblauschwefelsauren Salze* mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen, so lösen sie sich auf und verwandeln sich in indigblauunterschwefelsaure. Die Lösungen werden durch *Schwefelwasserstoff* und andern *reducirenden Körpern* ebenso *entfärbt*, als das reine Indigblau; kommt mit der entfärbten Lösung wieder Luft in Berührung, so nehmen sie wieder ihre frühere Farbe an *(Berzelius)*.

(*Crum* hielt die indigblauschwefelsauren Salze für die reine Phönizinschwefelsäure).

§. 1033. *Sulfindigblauschwefelsäure* (Indigblauschwefelsäure, *Berzelius;* Cörulinschwefelsäure. Lösliches Indigblau) $N C_{16} H_4 O_2 \left\{ {O_2 \atop S} \right., SO_3$. Diese Säure wurde besonders von *Berzelus* untersucht. Sie bildet sich bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigblau. *Darstellung.* Die Auflösung des reinen Indigblau in englischer oder nordhäuser Schwefelsäure (§. 1029. 5) wird mit dem 30—50fachen Volumen reinem Wasser vermischt. Die Indigblauschwefelsäure, welche sich abscheidet, wird durch Filtriren getrennt, und die Lösung, welche aus Sulfindigblauschwefelsäure und freier Schwefelsäure besteht, mit vollständig gereinigter Wolle oder Flanell einige Zeit digerirt. Die Wolle, welche sich wie eine Basis verhält, verbindet sich

mit der Sulfindigblauschwefelsäure und färbt sich blau. Die blaue Lösung wird so oft mit frischer Wolle in Berührung gebracht, bis sie Farb-los geworden. Die blaue Wolle wird nun mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die freie Schwefelsäure vollständig entfernt, und sie nicht mehr sauer reagirt, dann ausgedrückt und mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, wodurch der Wolle die Säure entzogen wird. Die blaue ammoniakalische Lösung wird bei 60° zur Trockniss verdunstet, und der trockene Rückstand mit Weingeist von 0,833 spez. Gew. übergossen. In dem Weingeist löst sich das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak (§. 1037), während das sulfindigblauschwefelsaure Ammoniak zurückbleibt. Das letztere Salz wird in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es entsteht ein Niederschlag von sulfindigblauschwefelsaurem Bleioxyd, welches auf einem Filter ausgewaschen und dann in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die gelbe, fast Farb-lose Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen an der Luft bei 50° und unter Aufnahme von Sauerstoff die reine Sulfindigblauschwefelsäure *(Berzelius)*. *Dumas* vermischt die mit Wasser verdünnte und filtrirte schwefelsaure Indiglösung mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali, wodurch ein Niederschlag von sulfindigblauschwefelsaurem und schwefelsaurem Kali gebildet wird. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Kali ausgewaschen, bis sämmtliche Schwefelsäure entfernt ist, und das vorhandene essigsaure Kali durch Weingeist aufgelöst. Was zurückbleibt, ist sulfindigblauschwefelsaures Kali, welches mit Bleizucker gefällt etc. die reine Sulfindigblausäure liefert.

§. 1034. *Eigenschaften.* Im getrockneten Zustande erscheint die Säure als eine schwarz-blaue, feste Masse, welche an der Luft feucht wird, und sich mit schön dunkelblauer Farbe in Wasser und Weingeist löst; sie besitzt einen eigenen, nicht unangenehmen Geruch, schmeckt sauer und zusammenziehend.

§. 1035. *Zersetzungen.* 1) Wird die Sulfindigblauschwefelsäure der trockenen Destillation unterworfen, so entwickelt sich neben vielem Wasser und einer Spur flüchtigem Oel, schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniak, welches in Wasser eine blaue Lösung gibt. und als Rückstand bleibt eine schwer verbrennliche Kohle. Ist die Säure an eine fixe Basis gebunden, so bildet sich bei der trockenen Destillation keine Spur eines blauen Dampfes, und gar kein Gas *(Berzelius)*.

2) *Sonnenlicht*, *Wärme*, *Salpetersäure* und *Alkalien* zersetzen die Sulfindigschwefelsäure, dabei entsteht aus dem Sulfindigblau

ein anderer Körper, der mit der Schwefelsäure verbunden bleibt. Es gibt eine grosse Anzahl von bestimmten Modificationen dieser Art, von denen *Berzelius* 5 bis 6 beobachtet hat. Sie sind gewöhnlich gefärbt und einige besitzen eine schöne Farbe.

Viridinschwefelsäure. Wird sulfindigblauschwefelsaurer Baryt im Wasserbade eingetrocknet, so geht die Farbe in Grün über. Die grüne Verbindung enthält die *Viridinschwefelsäure.* Das Barytsalz dieser Säure ist in Wasser leichter löslich, als das blaue Salz, und löst sich auch in Weingeist. Mit *essigsaurem Bleioxyd* entsteht ein graugrüner Niederschlag, und wird derselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird eine Lösung der grünen Säure erhalten. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt eine nicht krystallisirende, grüne, harte, Gummiähnliche Masse zurück, welche stark sauer reagirt, und sich langsam, aber vollständig in Wasser-freiem Weingeist löst. Die Lösungen dieser Säuren sind bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem aber dunkelroth. Die Viridinschwefelsäure macht den Uebergang zu der

Purpurinschwefelsäure. Diese Säure entsteht unter dem Einfluss reiner Alkalien oder alkalischer Erden auf die Sulfindigblauschwefelsäure. Wird ein Theil sulfindigblauschwefelsaures Kali in 50 Theilen Kalkwasser gelöst und die Lösung in einem bedeckten Gefässe erhitzt, so verändert sich die Farbe nach und nach in Grün und zuletzt in dunkel Purpurroth; hat die Einwirkung nicht lange genug statt gefunden, so geht die rothe Farbe beim Erkalten wieder in Grün über. Wird aus der filtrirten Purpur-rothen Lösung der Kalk durch Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit dann zur Trockniss verdunstet, und der Rückstand zuerst mit Weingeist und dann mit Wasser behandelt, so wird eine dunkel Purpur-rothe Lösung erhalten, welche mit Bleizuckerlösung einen braunrothen Niederschlag von purpurinschwefelsaurem *Bleioxyd* bildet. Die Säure löst sich aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff getrennt mit schöner, Purpur-rother Farbe in Wasser auf, und nach dem Verdunsten bleibt eine braune, harte, nicht krystallinische Masse zurück. Die Lösung dieser Säure und des Kalisalzes besitzt bei einer gewissen Verdünnung eine Farbe, welche viel Aehnlichkeit mit der Lösung des übermangansauren Kalis hat. In der vom Bleiniederschlag getrennten Flüssigkeit findet sich noch etwas Viridinschwefelsäure vor, welche durch Bleiessig gefällt werden kann.

Flavinschwefelsäure. Wird sulfindigblauschwefelsaures Kali in Kalkwasser gelöst, und die Lösung mit der Luft in Berührung gelassen, so geht die Farbe von Grün ins Purpur-rothe, dann ins Rothe und zuletzt ins Gelbe über. Wird der Punkt getroffen, wo die Flüssigkeit roth ist, was durch einen beschränkten Zutritt der Luft erreicht werden kann, dann der Kalk durch Kohlensäure entfernt, und die Flüssigkeit verdunstet, so bleibt ein dunkel braungelber Rückstand, aus welchem Weingeist von 0,82 spez. Gewicht eine gelbe Verbindung auszieht, während der Rückstand immer mehr roth wird. Bleizucker fällt aus der weingeistigen Lösung ein Citronen-gelbes Salz, welches durch

Schwefelwasserstoff zersetzt nach der freiwilligen Verdunstung der Lösung die Flavinschwefelsäure in gelben Dentriten liefert; sie besitzt einen sauren Geschmack und röthet stark Lakmus.

Fulvinschwefelsäure und Rufinschwefelsäure. Der rothe, in Weingeist unlösliche Rückstand (s. Flavinschwefelsäure) ist in Wasser mit schön rother Farbe löslich. Die Lösung gibt mit Bleiessig einen blassrothen Niederschlag. Wird derselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Lösung abgedampft, so bleibt eine Extract-artige Masse, aus welcher Wasser-freier Weingeist *Fulvinschwefelsäure* löst, während *Rufinschwefelsäure* ungelöst zurückbleibt. Die Fulvinschwefelsäure erscheint als eine dunkelgelbe, durchscheinende, nicht krystallinische Masse, und löst sich in Wasser-freiem Weingeist mit gelber Farbe auf. Die Rufinschwefelsäure löst sich in Wasser mit schön rother Farbe, und bildet nach dem Verdunsten eine undurchsichtige, dunkelrothe, nicht krystallinische Masse, welche sauer schmeckt und Lakmus stark röthet.

Die *Fulvinschwefelsäure* unterscheidet sich von der *Flavinschwefelsäure* durch ihre Unkrystallisirbarkeit, so wie durch ihr Bleisalz, welches sowohl in Wasser als Weingeist leicht löslich ist. Die *Rufinschwefelsäure* unterscheidet sich von der *Purpurinschwefelsäure* dadurch, dass das Bleisalz der erstern leicht in Wasser und Weingeist löslich, das der letztern aber darin beinahe unlöslich ist.

3) Werden in die Auflösung der Sulfindigblauschwefelsäure Feilspähne von *Zink* oder *Eisen* gebracht, so entfärbt sich, ohne Entwicklung von Wasserstoff, die Flüssigkeit fast gänzlich. An der Luft wird die Auflösung augenblicklich blau, wenn auch nur eine Spur Sauerstoff damit in Berührung kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt *Schwefelwasserstoff* nicht auf die Sulfindigblausäure. Wird aber die Flüssigkeit auf 50° erwärmt, so wird Schwefel abgeshieden, und die blaue Farbe verschwindet. Wird die Farb-lose Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt unter der Luftpumpe neben ein Gefäss mit schwach befeuchteter Pottasche gebracht, so trocknet sie zu einer gelben zähen Masse ein, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, erst schmutzig grün und dann blau wird. Auch einfach *Chlorzinn* entfärbt die Säure. Diese Entfärbung geht noch leichter von statten, wenn die Sulfindigblausäure zuerst an eine Basis gebunden; und am leichtesten, wenn ein Ueberschuss der Basis zugegen ist. Alle Körper, welche das Indigblau in Indigweiss überführen, wirken auf gleiche Weise auch auf die Sulfindigblauschwefelsäure. Wird in einem neutralen, sulfindigblauschwefelsauren Salz schwefelsaures Eisenoxydul gelöst, so findet selbst beim Erhitzen keine Entfärbung statt. Wird das Eisenoxydul zum Theil durch Kali präcipitirt, so wird ebenfalls keine Ver-

änderung der Farbe wahrgenommen. Ist aber alles Oxydul gefällt, und ein Ueberschuss von Basis vorhanden, so findet sogleich die Entfärbung statt; wird nun eine freie Säure hinzugefügt, und dadurch das Gefällte gelöst, so wird die Flüssigkeit bald blau.

Durch Vermischen einer Lösung von *dreifach Schwefelkalium* mit einer Lösung eines sulfindigblauschwefelsauren Salzes wird sogleich Schwefel gefällt, während ein Theil Schwefelkalium sich zu schwefelsaurem Kali oxydirt. Einfach Schwefelcalcium entfärbt die Säure und verwandelt sich in Gips. Befindet sich in der entfärbten Flüssigkeit ein Ueberschuss des reducirenden Körpers, so wird sie bei Luftzutritt nur an der Oberfläche blau; wird aber in die Flüssigkeit Luft geblasen, so färbt sich die ganze Flüssigkeit blau; aber nach einiger Zeit wird sie wieder gelb. Wird eine Mischung eines sulfindigblauschwefelsauren Salzes mit einfach Chlorzinn dem Einfluss der Luft ausgesetzt, so fällt allmälig ein weisses Pulver nieder, welches Zinnoxyd enthält, aber an der Luft nicht mehr blau, sondern grün wird. Die Auflösungen von *Eisenoxyd-* und *Kupferoxydsalzen* stellen in den entfärbten Flüssigkeiten die blaue Farbe wieder augenblicklich her (*Berzelius*).

Wird die Auflösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit vielem Wasser verdünnt und mit ein wenig Aldehyd geschüttelt, so entfärbt sich die Indiglösung in einigen Minuten. Wird nun die Flüssigkeit gekocht, so wird die blaue Farbe nicht wieder hergestellt; auch nicht, wenn dieselbe unter Zusatz von Kali mit rothem Quecksilberoxyd erhitzt wird. Nach dem Abdampfen bleibt eine braune, Humus-artige Materie (*Vogel:* Erdm. Journal 16; 311).

§. 1036. *Sulfindigblauschwefelsaure Salze.* Sie werden nach *Berzelius* am besten durch directe Sättigung erhalten; die Auflösungen sind bei durchfallendem Lichte roth; wird aber nur ein Tropfen eines aufgelösten Kupfersalzes hinzugefügt, so verschwindet die Farbe augenblicklich; freie Säuren stellen das Roth wieder her. Im reflectirten Lichte behält die Flüssigkeit ihr Ansehen unverändert. Die sulfindigblauschwefelsauren Verbindungen schmecken schwach salzig, aber stark nach Indigo. Die mit *alkalischer Basis* werden aus ihrer Lösung zum grössten Theile von der Basis des gewöhnlichen schwefelsauren Salzes, sogar von andern Salzen gefällt, und sind nur wenig in Weingeist von 0,84 spez. Gewicht löslich (*Berzelius*).

Sulfindigblauschwefelsaures Kali (präcipitirter Indigo, Indigcarmin, Indigo soluble, cörulinschwefelsaures Kali). Wird die

Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt, und ein geringer Ueberschuss von kohlensaurem Kali hinzugefügt, so gesteht das Ganze Gallert-artig. Denselben Niederschlag bewirken auch schwefelsaures Kali und andere Kalisalze, mit Ausnahme des Salpeters, wenn sie in ein Gemisch von Sulfindigblauschwefelsäure und freier Schwefelsäure gebracht werden. Wird der Niederschlag ausgepresst und getrocknet, so fällt er zusammen und wird Kupfer-farbig. Das Kalisalz löst sich leicht in heissem Wasser, und beim Erkalten scheidet es sich zum Theil wieder aus. Kaltes Wasser löst nur $\frac{1}{140}$ mit tiefblauer Farbe auf. *Dumas* fand das auf die in §. 1033 angegebene Weise dargestellte Kalisalz bei 100⁰ getrocknet zusammengesetzt aus:

				Gefunden.				
16 At.	Kohlenstoff	98	38,94	39,7	38,8	38,5	38,6	C = 6,13.
4 „	Wasserstoff	4	1,59	2,2	2,1	2,1	1,9	
1 „	Stickstoff	14	5,63	5,6	5,6	5,6	5,6	
1 „	Sauerstoff	8	3,12	1,6	3,3	4,5	3,0	
1 „	Schwefelsäure	40	15,94	16,7	15,8	15,5	16,0	
1 „	schwefels. Kali	88	34,78	34,2	34,4	33,8	34,9	
		252	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0.	

$$KO, N\,C_{16}\,H_4\,O_2 \left\{\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right., S\,O_3.$$

Die Salze des *Natrons* und des *Ammoniaks* kommen mit dem Kalisalz überein.

Sulfindigblauschwefelsaurer Baryt. Wird erhalten durch Zersetzung des Kalisalzes mit Chlorbaryum; es entsteht ein blauer, flockiger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig löslich ist. In siedendem Wasser löst er sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, und nach dem Erkalten scheiden sich grosse, dunkelblaue Schuppen aus. Nach *Dumas* besteht die Verbindung aus:

				Gefunden.				
16 At.	Kohlenstoff	98	34,9	35,7				C = 6,13.
4 „	Wasserstoff	4	1,4	1,9				
1 „	Sauerstoff	8	2,8					
1 „	Stickstoff	14	5,1					
1 „	Schwefelsäure	40	14,3					
1 „	schwefels. Baryt	166,66	41,5	40,7	41,2	40,3	41,5	
		330,66	100,0.					

$$Ba\,O, N\,C_{16}\,H_4\,O_2 \left\{\begin{matrix}O_2\\S,\end{matrix}\right. S\,O_3.$$

Das *Kalksalz* ist in Wasser schwierig löslich; leicht löslich sind die Verbindungen mit der *Bittererde* und *Thonerde*. Das *Bleisalz* wird wie das Barytsalz gewonnen, und kommt mit demselben in den Eigenschaften überein.

Auch die *thierische Wolle* verhält sich zur Indigblauschwefelsäure wie eine Basis. Wird Wolle in eine Auflösung eines sulfindigblauschwefelsauren Salzes gebracht und eine freie Säure hinzugefügt, so färbt sich die Wolle blau. Ebenso entzieht die Wolle einer Mischung von Sulfindigblauschwefelsäure und freier Schwefelsäure die Säure vollständig, während die freie Schwefelsäure in der Auflösung bleibt. Die blaue Wolle gut ausgewaschen, zeigt keine saure Reaction. Durch Basen kann die Säure der Wolle wieder vollständig entzogen werden. Die Sulfindigblauschwefelsäure wird daher häufig zum Blaufärben angewandt. Diese blaugefärbte Wolle darf aber, wie sich von selbst versteht, mit keinen basischen Verbindungen behandelt werden.

Auch gut ausgebrannte *Knochenkohle* und *Pflanzenkohle* nehmen aus einer Lösung die Säure auf *(Berzelius)*.

§. 1037. *Indigblauunterschwefelsäure. Darstellung und Eigenschaften.* Die weingeistige Lösung des indigblauunterschwefelsauren Ammoniaks, welches bei der Darstellung der Sulfindigblauschwefelsäure erhalten wird (§1033), wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker vermischt, und zur vollständigen Fällung ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt. Aus dem Niederschlag wird die Säure auf gleiche Weise wie die Sulfindigblauschwefelsäure gewonnen. Nach dem Eintrocknen ist sie an den Rändern vollständig trocken, in der Mitte aber bleibt sie weich; an der Luft wird sie ein wenig feucht. Sie schmeckt sauer und verhält sich im Uebrigen, wie die Sulfindigblauschwefelsäure. Die Salze der Indigblauunterschwefelsäure werden nur unbedeutend von andern Salzen gefällt, und lösen sich in Weingeist von 0,84 % auf. Beim gelinden Erhitzen wird schwefligsaures Gas frei, ohne dass der blaue Farbstoff zerstört wird; in einer höhern Temperatur sublimirt schwefelsaures Ammoniak, während Schwefelmetall zurückbleibt. Die indigblauunterschwefelsauren Salze krystallisiren nicht, sondern trocknen zu festen Massen ein, welche einen starken, fast metallischen Kupferglanz haben. Sie sind in Wasser leicht löslich, namentlich auch das Barytsalz; das Bleisalz ist schwierig, aber vollständig löslich.

Nach *Dumas* ist die Indigblauunterschwefelsäure zusammengesetzt wie die Sulfindigblauschwefelsäure, überhaupt scheint derselbe keinen Unterschied zwischen beiden Säuren zu machen.

Indigweiss.

Reducirter Indigo. Leucindigin.

$N\,C_{16}\,H_6\,O_2 = N\,C_{16}\,H_5\,O_2 + H = N\,C_{16}\,H_5\,O + H\,O.$

Atomgewicht: H = 1 . 132,17. O = 100 . 1652.

100 Theile: N 10,57 C 73,03 H 4,47 O 11,94.

Berzelius: Lehrbuch 7; 205.
Liebig: Magazin für Pharmaz. 18; 192.
Dumas: Erdm. Journal 10; 225, und 24; 197.

§. 1038. *Darstellung.* Die gelbe Flüssigkeit, welche erhalten wird, wenn Indigblau mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Kalk oder Kali nebst Wasser in einem verschlossenen Gefässe einige Zeit in Berührung bleibt (s. Indigblau, *Darstellung*), wird in eine mit Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas gefüllte Flasche mittelst eines Hebers gebracht, dessen längerer Schenkel bis auf den Boden der Flasche reicht; die klare Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelsäure oder concentrirter Essigsäure vermischt, und sogleich die Flasche Luft-dicht verschlossen. Es entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, welcher im Anfang aus schimmernden Krystallschuppen besteht, die beim Umschütteln glänzend erscheinen. Ist die Säure im Ueberschuss, so entstehen weisse Flocken, welche nur langsam zu Boden sinken, und nach einiger Zeit eine graugrüne Farbe annehmen. Je reiner die Lösung war, desto langsamer sinkt der Niederschlag zusammen. Nach 24 Stunden, oder wenn der Niederschlag nicht stärker zusammenfallen will, wird das Klare abgegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, und derselbe so lange und bei möglichst abgehaltener Luft, am besten in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, als noch freie Säure vorhanden ist. Der Niederschlag wird dann zwischen Filtrirpapier ausgepresst, und im Luft-leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet (*Berzelius*). *Liebig* bringt die klare, Indigweiss-haltige Flüssigkeit in eine Flasche, in welcher sich ein Gemenge von Salzsäure und schwefligsaurem Ammoniak befindet, wascht den erhaltenen Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak,

---

*) *Dumas* fand im Indigweiss:

Kohlenstoff	73,03	73,09	72,79	73,31
Wasserstoff	4,47	4,87	4,58	4,80

was mit den berechneten Resultaten ganz übereinstimmt. Ueber die Zusammensetzung des Indigweiss vergl. man §. 246.

und trocknet denselben bei 100⁰ in einem Strom von Wasserstoffgas.

§. 1039. *Eigenschaften.* Im getrockneten Zustand ist das Indigweiss grünlich-weiss, krystallinisch und Seiden-glänzend. Wahrscheinlich ist es im reinsten Zustande ganz weiss. Es ist Geruch- und Geschmack-los, und zeigt keine saure Reaction. In reinem Wasser ist es unlöslich. Von Weingeist und Aether wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Das Indigweiss ist nicht flüchtig, und kann im Luft-leeren Raume nicht ohne Zersetzung erhitzt werden; dabei bildet sich ein wenig Wasser, zugleich sublimirt etwas Indigblau, während viele Kohle zurückbleibt. Permanentes Gas wird nicht entwickelt.

§. 1040. *Verbindungen.* 1) Das Indigweiss hat grosse Neigung *Sauerstoff* aufzunehmen, und in Indigblau überzugehen. Wird die Auflösung in Weingeist der Luft ausgesetzt, so setzt sich das Indigblau als zartes Pulver zu Boden. Die ätherische Lösung bleibt lange ungetrübt, und setzt nicht eher Indigblau ab, als bis der Aether grösstentheils verdunstet ist. Wird frisch gefälltes Indigweiss mit Luft-haltigem Wasser geschüttelt, so färbt es sich augenblicklich blau, und wird es im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, und wird zugleich das Austrocknen verhindert, so färbt es sich durch die ganze Masse Purpur-farbig.

Im getrockneten Zustand absorbirt das Indigweiss weit langsamer Sauerstoff, und wird erst nach einigen Tagen vollständig blau. Nach dem Trocknen wird es anfangs hellblau, aber nicht grün, und zuletzt tief dunkelblau. In verschlossenen Gefässen kann es nicht aufbewahrt werden, weil die in seinen Poren vorkommende Luft hinreicht, um es blau zu färben.

Wird das Indigweiss bei Zutritt der Luft sehr langsam stärker erhitzt, so kommt ein Punkt, wo die ganze Masse in einem Augenblick dunkel und Purpur-farben wird, ganz ähnlich dem Anlaufen eines Metallpulvers; dabei verbrennt dasselbe wirklich zu Indigblau. Es wird dann bei dem geringsten Druck Metallglänzend, und wird die Temperatur noch mehr gesteigert, so entsteht ein Purpur-farbiges Gas von Indigblau (*Berzelius*).

2) Mit *verdünnten Säuren* scheint sich nach den Versuchen von *Liebig* und *Berzelius* das Indigweiss nicht verbinden zu können. *Rauchende Schwefelsäure* löst dasselbe sogleich mit so dunkler Purpurfarbe auf, dass die Lösung nur in sehr dünnen Schichten durchsichtig erscheint. Verdünnt ist die Lösung blau. Welche Veränderungen das Indigweiss oder die Schwefelsäure erleidet, ist nicht bekannt. Der blaue Körper ist mit Schwefelsäure chemisch gebunden, und kann durch Salzbasen nicht

niedergeschlagen werden. Es hat sich demnach eine gepaarte Säure gebildet. Wird eine Lösung von Indigweiss mit *Chlorwasser* geschüttelt, so entsteht ein gelb-rother Niederschlag. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Isatin, und bei weiterer Einwirkung Chlorisatin.

3) Gegen die *Salzbasen* verhält sich das Indigweiss wie eine Säure. Werden die Verbindungen dem Einfluss der Luft ausgesetzt, so werden sie unter Bildung von Indigblau zersetzt. Die Verbindungen des Indigweiss mit den Basen wurden von *Berzelius* dargestellt und untersucht.

Kohlensaure und reine Alkalien, die Hydrate von *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, lösen das Indigweiss in der Kälte mit rein gelber, und in der Wärme, oder sehr concentrirt, mit Brand-gelber Farbe auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich an der Luft augenblicklich Indigblau aus. Unter der blau gewordenen Oberfläche wird zunächst eine dunkle, Brand-gelbe bis rothe Farbe beobachtet, die nach und nach in Blau übergeht. Enthält die Flüssigkeit einen reducirenden Stoff gelöst, z. B. Schwefelkalium, Zinnoxydul etc., so wird das gefällte Indigblau in einigen Augenblicken reducirt, aber stets wieder an den Berührungspunkten mit der Luft gebildet. *Berzelius* konnte keine dieser Verbindungen in trockner Form darstellen.

Mit der *Kalkerde* verbindet sich das Indigweiss in zwei Verhältnissen; die Verbindung mit dem geringern Kalkgehalt ist in Wasser löslich und in trockner Form unbekannt; die andere mit Ueberschuss an Kalk ist unlöslich und Citronen-gelb. Sie bildet sich, wenn zur Reduction des Indigblaus ein Ueberschuss von Kalk angewandt wird, und kann von dem Gips und Eisenoxydhydrat durch Schlämmen entfernt werden. Sie wird auch erhalten, wenn die lösliche Verbindung mit Kalkhydrat digerirt wird. An der Luft wird sie zuerst grün und zuletzt hellblau. Die *Verbindung mit der Bittererde* ist in Wasser schwieriger löslich, als die Kalkverbindung, und wird zum Theil mit weisser Farbe gefällt, wenn schwefelsaure Bittererde in eine alkalische Lösung von Indigweiss gebracht wird. *Indigweiss-Alaunerde* ist weiss und wird auf dem Filter augenblicklich blau. Nach dem Trocknen bleibt ein schönes, dunkelblaues Pulver, welches im Sonnenlichte flimmert, als bestünde es aus einer Menge kleiner krystallinischer Theilchen. Wird das getrocknete Pulver erhitzt, so sublimirt das Indigblau äusserst leicht, während die Alaunerde mit grauer Farbe zurückbleibt.

Sowohl die Verbindung mit der *Alaunerde* als auch mit den andern *Basen* werden erhalten, wenn ein krystallisirtes Salz in

eine klare, möglichst gesättigte Auflösung von reducirtem Indigo gebracht, und eine Flasche ganz damit angefüllt und Luft-dicht verschlossen wird.

Die *Salze* von *Eisenoxydul*, *Zinnoxydul* und *Bleioxyd* fällen weisse Verbindungen, welche augenblicklich an der Luft blau werden. Die Verbindung mit *Eisenoxydul* gibt bei der Sublimation kein Indigblau; die mit *Bleioxyd*, welche etwas krystallinisch ist, wird mit einer gelinden Verpuffung zersetzt, wobei die Theile umhergeworfen und Blei reducirt wird; die mit *Zinnoxydul* gibt bei der Sublimation Indigblau. *Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd* fällt eine schwarzbraune Verbindung, welche sich in der Flüssigkeit, so lange nicht alles Indigweiss ausgefällt ist, nicht verändert. Wird aber ein Ueberschuss von Eisenoxydsalz hinzugefügt, so verwandelt sich dieses sogleich in Oxydulsalz, und der Niederschlag wird blau. *Salze von Kobaltoxyd* und *Manganoxydul* geben grüne Niederschläge, welche bei der Sublimation kein Indigblau geben. *Salze von Kupferoxyd* erzeugen in der Lösung des Indigweiss sogleich Indigblau, unter Reduction zu Oxydul. Ist zugleich eine Säure, besonders Schwefelsäure vorhanden, so wird Metall, innig gemengt mit Indigblau, gefällt. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt eine anfangs durchscheinende, braune, später schwarze Verbindung, welche sich an der Luft nicht verändert. Beim Erhitzen sublimirt unter Zurücklassung von metallischem Silber, Indigblau. Wahrscheinlich ist der Niederschlag schon ein Gemenge von metallischem Silber mit Indigblau.

§. 1041. *Anwendung des Indigblau zum Färben. Indig-Küpe.* Da das Indigblau in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln unlöslich ist, so kann es als solches nicht auf Zeuge befestigt werden. Um mit Indigblau zu färben, muss dasselbe in eine alkalische Lösung von Indigweiss übergeführt werden, welche Lösung *Küpe* (Indig-Küpe) genannt wird. Das zu färbende Zeug wird in die Auflösung eingetaucht, dann herausgenommen und noch feucht der Luft ausgesetzt. Das Indigblau, welches bei Zutritt der Luft gebildet wird, vereinigt sich so innig mit dem Zeug, dass es nicht mehr hinweggewaschen werden kann, und wiedersteht überhaupt allen Reagentien mit Ausnahme von *Chlor*, *Brom* und *Salpetersäure*. Das Eintauchen in die Küpe und Aushängen in die Luft wird so oft wiederholt, bis das Zeug die gewünschte blaue Farbe angenommen hat. Die Küpen werden in *kalte* (Vitriol-Küpe, Operment-Küpe, Urin-Küpe) und in *warme* (Waid-Küpe) eingetheilt. Bei der letztern wird das Indigweiss durch Gährung des Waids gebildet.

Isatin.

$N\,C_{16}\,H_5\,O_4 = N\,C_{16}\,H_4\,O_3 + H\,O.$
Atomgewicht: H = 1 . 147,17. O = 100 . 1839,43.
100 Theile: N 9,6 C 65,5 H 3,4 O 21,5 *).

Erdmann: Erdm. und March. Journal 24; 11.
Laurent: ibid. 30.
Hoffmann: Annal. der Pharmaz. 53; 11.

§. 1042. *Bildung und Darstellung.* Das Isatin wurde von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckt; es bildet sich durch Oxydation des Indigblaus mittelst verdünnter Chrom- oder Salpetersäure (1029. 3). Bei der Darstellung des Isatins durch verdünnte Salpetersäure ist darauf zu achten, dass nicht zu viel Salpetersäure angewandt wird, indem sonst die Nitrospiroylsäure gebildet wird. Auch darf das Indigblau nicht mit zuviel Wasser angerührt werden. Die siedende Mischung muss nach jedem Zusatz von etwas Salpetersäure aufbrausen, und erst wenn das Aufbrausen aufhört, darf wieder von Neuem Salpetersäure zugefügt werden. Das erhaltene rohe Produkt, welches noch eine grosse Masse harziger Materie enthält, wird in Kalilauge gelöst und zu der Lösung vorsichtig so lange Chlorwasserstoffsäure gesetzt, als noch ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht. Hierauf wird filtrirt und aus dem rein gelben Filtrat das Isatin durch eine grosse Menge Salzsäure gefällt (*Hoffmann*). 1 Kilogramm Indigo gibt nach *Laurent* 180 Gramm Isatin.

§. 1043. *Eigenschaften.* Die durch Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Weingeist erhaltenen Isatin-Krystalle bilden entweder grössere dunkel Morgen-rothe oder, bei schneller Ausscheidung, kleinere gelb-rothe Prismen, die, besonders wenn sie aus der weingeistigen Lösung angeschossen sind, einen starken Glanz besitzen. Nach *Laurent* ist das Isatin isomorph mit dem Chlorisatin; nach den Bestimmungen von *G. Rose* aber sind die Winkel nicht ganz übereinstimmend. Die Krystalle des Isatins

*) Das Isatin wurde von *Erdmann* und *Laurent* analysirt. Ihre Resultate sind:

	Erdmann.			*Laurent.*
Kohlenstoff	65,95	65,3	65,59	65,2
Wasserstoff	3,44	3,4	3,46	3,5
Sauerstoff	21,17			21,8
Stickstoff	9,44			9,5
	100,00.			100,0.

sind ein- und einaxig und Combinationen eines rhombischen verticalen Prismas mit den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten, und eines horizontalen Prismas, das auf den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzte Zuschärfung des Endes bildet. Die Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten sind die grössten Flächen und sehr glatt und glänzend, die übrigen sind jedoch nur klein, besonders die Endflächen, und reflectiren daher keine zur Messung recht taugliche Bilder. Die Neigung der Flächen des verticalen Prismas ist 133°, 55′ und die des horizontalen 127°, 20′. Die Winkel der erstern Flächen stimmen ziemlich mit denen überein, die beim Chlorisatin (s. dieses) das horizontale Prisma bilden; die andern weichen von den Winkeln des verticalen Prismas des Chlorisatins schon mehr ab.

Das Isatin ist in kaltem Wasser und reichlicher in kochendem mit dunkelrother Farbe löslich. Aus der kochenden Lösung krystallisirt es nach dem Erkalten meistens in langen Nadeln. In warmem Weingeist ist es in grosser Menge löslich; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil in glänzenden Krystallen ab. Die weingeistige Lösung ertheilt der Haut einen sehr fest anhaftenden unangenehmen Geruch *(Erdmann)*.

§. 1044. *Zersetzungen.* 1) Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen sublimirt ein kleiner Theil des Isatins; die grösste Menge aber wird zersetzt unter Abscheidung einer schwer verbrennlichen Kohle. Wird es auf Platinblech an der Luft erhitzt, so verbrennt es mit hellleuchtender Flamme, unter Zurücklassung einer geflossenen, schwer verbrennlichen Kohle.

2) Durch Einwirkung von *Chlor* und *Brom* auf Isatin bilden sich Chlor- und Bichlorisatin und Brom- und Bibromisatin.

1 At. Isatin	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4$	=	1 At. Chlorisatin	$N\,C_{16}\,H_4\,O_4\,Chl$
2 „ Chlor	Chl_2		1 „ Salzsäure	$H\,Chl$
	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4\,Chl_2$.			$N\,C_{16}\,H_5\,O_4\,Chl_2$.

u. s. w.

3) Das Isatin löst sich beim Erwärmen vollständig in *Schwefelwasserstoff-Ammoniak*, und nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein weisses, bisweilen ins Gelbliche oder Röthliche spielendes, sehr wenig krystallinisches Pulver aus, welches von *Erdmann* *Isatyd* genannt wurde.

1 At. Isatin	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4$	=	1 At. Isatyd	$N\,C_{16}\,H_6\,O_4$
1 „ SH	$H_1\;\;S$		1 „ Schwefel	S
	$N\,C_{16}\,H_6\,O_4\,S.$			$N\,C_{16}\,H_6\,O_4\,S.$

Der Schwefel bleibt in dem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelöst. Wird in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak, woraus sich bereits das Isatyd abgeschieden, nochmals Isatin gelöst, so sondert sich beim Erkalten ein violettes, stark krystallinisches Pulver aus, welches unreines Isatyd zu sein scheint. Es enthält: C 69,73 H 4,6.

4) Wird *Schwefelwasserstoffgas* durch eine Lösung von Isatin in Weingeist geleitet, so wird die Flüssigkeit allmälig hellgelb und trübt sich zugleich durch abgeschiedenen Schwefel. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig getrübt, und setzt einen gelblich-weissen, flockigen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu weichen Klumpen von bräunlicher Farbe zusammenballt. Bleibt die weingeistige Lösung vor dem Vermischen mit Wasser lange am Lichte stehen, so nimmt sie eine röthliche Farbe an, und Zusatz von Wasser bewirkt dann einen bräunlich-rothen Niederschlag. Dieser Körper ist das *Sulfisatin*; es wird beim Trocknen in einer Temperatur von 110° bräunlich, oder Ziegelroth *(Erdmann)*.

1 At. Isatin	$N\,C_{16}\,H_5\,O_4$	=	1 At. Sulfisatin	$N\,C_{16}\,H_6\,O_2\,S_2$
3 „ SH	$H_3\;\;S_3$		2 „ Wasser	$H_2\,O_2$
	$N\,C_{16}\,H_8\,O_4\,S_3$		1 „ Schwefel	S
				$N\,C_{16}\,H_8\,O_4\,S_3.$

5) *Schweflige Säure* übt keine Wirkung auf das Isatin aus. Unter Mitwirkung starker Basen aber bilden sich *isatinschwefligsaure* Salze. *Phosphorigsaures Natron* löst das Isatin beim Kochen auf, und wird die Lösung im Luft-leeren Raume verdunstet, so wird ein in Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, aus welchem sich durch Behandlung mit Salzsäure nach und nach Isatin ausscheidet *(Laurent)*.

6) Durch die Einwirkung des *Ammoniaks* auf Isatin bilden sich nach *Laurent* verschiedene Verbindungen, bestehend aus Amid und Imid und reducirtem Isatin. Die Natur dieser Produkte wechselt nach der Concentration des Ammoniaks und nach dem Lösungsmittel des Isatins. Immer aber werden Gemenge erhalten, die oft nur schwer zu trennen sind.

1 At.	Isatin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4$	=	1 At.	Imasatin	$N_2\ C_{16}\ H_6\ O_2$
1 „	Ammoniak	$N\ H_3$		2 „	Wasser	$H_2\ O_2$
		$N_2\ C_{16}\ H_8\ O_4.$				$N_2\ C_{16}\ H_8\ O_4.$

2 At.	Isatin	$N_2\ C_{32}\ H_{10}\ O_8$	=	1 At.	Imasetin	$N_3\ C_{32}\ H_{11}\ O_6$
1 „	Ammoniak	$N\ H_3$		2 „	Wasser	$H_2\ O_2$
		$N_3\ C_{32}\ H_{13}\ O_8.$				$N_2\ C_{32}\ H_{13}\ O_8.$

1 At.	Isatin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4$	=	1 At.	Amasatin	$N_2\ C_{16}\ H_7\ O_3$
1 „	Ammoniak	$N\ H_3$		1 „	Wasser	$H\ O$
		$N_2\ C_{16}\ H_8\ O_4.$				$N_2\ C_{16}\ H_8\ O_4$

3 At.	Isatin	$N_3\ C_{48}\ H_{15}\ O_{12}$	=	1 At.	Isatimid	$N_5\ C_{48}\ H_{17}\ O_8$
2 „	Ammoniak	$N_2\ H_6$		4 „	Wasser	$H_4\ O_4$
		$N_5\ C_{48}\ H_{21}\ O_{12}.$				$N_5\ C_{48}\ H_{21}\ O_{12}.$

3 At.	Isatin	$N_3\ C_{48}\ H_{15}\ O_{12}$	=	1 At.	Isatilin	$N_4\ C_{48}\ H_{16}\ O_{10}$
1 „	Ammoniak	$N\ H_3$		2 „	Wasser	$H_2\ O_2$
		$N_4\ C_{48}\ H_{18}\ O_{12}.$				$N_4\ C_{48}\ H_{18}\ O_{12}.$

3 At.	Isatin	$N_3\ C_{48}\ H_{15}\ O_{12}$	=	1 At.	Amisatin	$N_{5,5}\ C_{48}\ H_{19,5}\ O_9$
2,5 „	Ammoniak	$N_{2,5}\ H_{7,5}$		3 „	Wasser	$H_3\ O_3$
		$N_{5,5}\ C_{48}\ H_{22,5}\ O_{12}.$				$N_{5,5}\ C_{48}\ H_{22,5}\ O_{12}.$

Die rationellen Formeln für diese Verbindungen sind weiter unten angegeben.

7) Isatin wird von *Kalilauge* mit dunkel Purpur-rother Farbe aufgelöst. Aus der Lösung scheidet Salzsäure das Isatin unverändert aus. Wird aber die Lösung erhitzt, oder bleibt sie längere Zeit stehen, so wird sie hellgelb und enthält dann *isatinsaures Kali (Erdmann).*

	1 At.	Isatin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4$
+	1 „	Wasser	$H\ O$
=	1 „	Isatinsäure	$N\ C_{16}\ H_6\ O_5.$

Wird das Isatin mit einer sehr *concentrirten Kalilösung* destillirt, so geht reines *Anilin* über, während sich zugleich, besonders gegen das Ende der Operation, Wasserstoffgas entwickelt *(Hoffmann).*

1 At.	Isatin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4$	=	1 At.	Anilin	$N\ C_{12}\ H_7$
4 „	Wasser	$H_4\ O_4$		4 „	Kohlensäure	$C_4\ O_8$
		$N\ C_{16}\ H_9\ O_8.$		2 „	Wasserstoff	H_2
						$N\ C_{16}\ H_9\ O_8.$

§. 1045. *Verbindungen des Isatins mit den Basen. Isatin-Kali.* Die dunkelrothe Lösung des Isatins in Kali geht schnell

in isatinsaures Kali über. *Isatin-Ammoniak.* Das Isatin löst sich in wässrigem Ammoniak mit Carmin-rother Farbe auf. Aus der Lösung schlagen Säuren Isatin nieder. Die Verbindung besteht wahrscheinlich aus 2 At. Ammoniak, 3 At. Isatin und 2 At. Wasser.

Isatin-Silberoxyd. Eine weingeistige Lösung von Isatin wird mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gemischt, und durch Zusatz von gleichfalls in Weingeist gelöstem Kali, das Isatin-Silberoxyd gefällt. Der Gallert-artige Niederschlag wird auf einem Filter ausgewaschen und getrocknet. Wird in eine stark ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Lösung von isatinschwefligsaurem Kali gebracht, so schlägt sich nach einiger Zeit ein krystallinisches, Carmin-rothes Pulver nieder von Isatin-Silberoxyd. Wird eine schwach ammoniakalische Lösung von isatinschwefligsaurem Kali in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so entsteht ein gelatinöser, schmutzig-rother Niederschlag. Die aus der weingeistigen Isatinlösung gefällte Verbindung besteht nach *Laurent* aus:

$$N\,C_{16}\,H_4\,O_4 + Ag. = N\,C_{16}\,H_{14}\,O_3 + Ag\,O.$$

oder:

		Gefunden.		
Isatin	57,5	57,6	57,8	57,2
Silber	42,5	42,4	42,2	42,8
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Demnach ist die Formel für das Isatin: $N\,C_{16}\,H_4\,O_3 + H\,O$. *Laurent* nimmt aber an, die Verbindung habe metallisches Silber, und das Silberoxyd werde durch das Isatin reducirt.

Isatin-Ammoniak-Silberoxyd. Diese Verbindung fällt zu Boden, wenn nach *Laurent* zu einer Ammoniak-haltigen, weingeistigen Isatinlösung eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht wird. Es entsteht ein krystallinischer, gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwachen Perlmutterglanz besitzt. Diese Verbindung besteht nach *Laurent* aus:

				Gefunden.	
16 At.	Kohlenstoff	96	35,41	35,41	
7 ,,	Wasserstoff	7	2,60	2,66	
2 ,,	Stickstoff	28	10,32		
2 ,,	Sauerstoff	32	11,81		
1 ,,	Silber	107,3	39,86	39,70	39,80
		270,3	100,00.		

$Ag\,O\,(N\,H_3,\ N\,C_{16}\,H_4\,O_3)$.

Isatin-Ammoniak-Kupferoxydul. Eine Auflösung von Isatin-Ammoniak wird zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Ammoniak gegossen. Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, welcher nach *Laurent* aus:

$$Cu_2O\ (N\ H_2,\ N\ C_{16}\ H_4\ O_3).$$

besteht. Diese Verbindung enthält 28 % Kupfer, was mit der Rechnung genau übereinstimmt.

§. 1046. *Isatinschweflige Säure* $N\ C_{16}\ H_5\ O_4 + 2\ S\ O_2$. Nur in Verbindung mit Basen bekannt. *Bildung* (§. 1044. 5) *und Darstellung* des *isatinschwefligsauren Kalis.* 1) Eine Lösung von isatinsaurem Kali wird mit schwefligsaurem Gas gesättigt. Nach dem Abdampfen scheidet sich das isatinschwefligsaure Kali in breiten Blättchen aus. 2) Isatin wird mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali so lange gekocht, bis das Isatin verschwunden ist. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt das Salz. Dasselbe ist schwach gelb gefärbt, ziemlich löslich in Wasser, und krystallisirt in langen, sehr glänzenden Blättchen. Es ist neutral, schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Weingeist. Die Auflösungen sind gelb. Diese Verbindung besteht nach *Laurent* bei 100⁰ getrocknet aus:

$N\ C_{16}\ H_5\ O_4,\ K\ O,\ 2\ S\ O_2.$

100 Theile:	N 5,42	C 37,18	H 1,93	O 12,39	K O 18,29	$S\ O_2$ 24,79.
Gefunden:		C 36,48	H 1,99		K O 17,75	$S\ O_2$ 24,85.

Das krystallisirte Salz enthält 5 At. Wasser = 14,8 %. Gefunden: 14,4 %.

Formel: $K\ O + N\ C_{16}\ H_5\ O_4,\ 2\ S\ O_2$.

§. 1047. *Zersetzungen.* Wird das isatinschwefligsaure Kali erwärmt, so färbt es sich Bronze-gelb, dann Orange-roth unter Entwicklung von Wasser. In stärkerer Hitze zersetzt es sich, wird schwarz, und es entwickelt sich ein dicker, rother Dampf, welcher zu einer amorphen Masse erstarrt. *Chlor* zersetzt dieselbe unter Bildung von Chlorisatin und Schwefelsäure. Beim Kochen mit *Jod* wird Isatin niedergeschlagen, und in der Lösung befindet sich Schwefelsäure. Wird zu der Auflösung des Salzes *Salzsäure* gesetzt, so scheiden sich nach einigen Minuten Krystalle von Isatin aus. Ist die Lösung kochend, so entweicht die schweflige Säure als Gas. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* färbt die concentrirte heisse Lösung des Kalisalzes dunkler. Während des Erkaltens bildet sich ein gelblicher Niederschlag, welcher aus microscopischen Nadeln besteht, und in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Von kaustischem Kali werden die Nadeln gelöst; durch Zusatz von Salzsäure und Abdampfen scheidet sich Isatin und eine weiche Orange-farbige Substanz aus.

Wird die Lösung des isatinschwefligsauren Kalis mit etwas *Ammoniak* erwärmt, so entsteht schwefligsaures Kali und Isatin-Ammoniak. *Isatinschwefligsaures Ammoniak.* Zerriebenes Isatin wird mit einer Auflösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak so lange gekocht, bis das Isatin gelöst ist. Die Lösung gibt nach dem Abdampfen kleine, rhombische, blassgelbe Tafeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, aber leicht in kochendem lösen. Es besteht aus:

$$N H_4 O + N C_{16} H_5 O_4, 2 S O_2.$$

Eine Lösung von *isatinschwefligsaurem Kali* gibt mit *Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium* und *essigsaurem Kupferoxyd* keinen Niederschlag. *Essigsaures Bleioxyd* fällt schwefligsaures Bleioxyd und Isatin; *salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen gelben Niederschlag von schwefelsaurem Silberoxyd und Isatin.

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Reagentien auf Isatin gebildet werden.

Indin	$N C_{16} H_6 O_2.$
Isaten	$N C_{16} H_6 O_3.$
Isatenschwefelsäure	$N C_{16} H_6 O_3 \left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right., S O_3.$
Hydrindin	$\left.\begin{matrix}N C_{16} H_6 O_2\\N C_{16} H_6 O_3\end{matrix}\right\} H = N_2 C_{32} H_{13} O_5.$
Nitrindin	$N C_{16} H_4 O_3, N O_4.$
Isatyd	$N C_{16} H_6 O_4.$
Sulfisatin	$N C_{16} H_6 \left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right..$
Sulfisatyd	$N C_{16} H_6 \left\{\begin{matrix}O_3\\S\end{matrix}\right..$
Isatinsäure	$N C_{16} H_6 O_5.$

Die Verbindungen sind in der Ordnung, in welcher sie in einander übergehen, abgehandelt.

Laurent: l. c.

§. 1048. *Isatinsäure* $N C_{16} H_6 O_5$. *Darstellung und Eigenschaften.* Isatinsaures Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuo der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Isatinsäure stellt ein weisses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver dar, welches in kaltem Wasser vollständig löslich ist. Wird die wässrige Lösung erhitzt, so wird sie augenblicklich rothgelb, und nach dem Erkalten setzen sich Krystalle von Isatin ab. Auch die isatinsauren Salze zersetzen sich auf gleiche Weise, wenn

ihre wässrigen Lösungen, mit Salzsäure vermischt, gelinde erwärmt werden.

§. 1049. *Verbindungen. Isatinsaures Kali* krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Farb-losen, durchsichtigen, harten Prismen. *Isatinsaurer Baryt* erscheint als flockiger Niederschlag, wenn eine Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum vermischt wird. Kann auch durch Kochen von Isatin mit Barytwasser erhalten werden. Aus der warmen gesättigten Lösung krystallisirt die Verbindung in Farb-losen, sehr glänzenden, kurzen Prismen. Eine Lösung von isatinsaurem Kali gibt mit *salpetersaurem Eisenoxyd* einen Brom-gelben, mit *schwefelsaurem Nickeloxyd* einen grünlichen und mit *essigsaurem Bleioxyd* einen weissen, in kochendem Wasser nur unvollständig löslichen Niederschlag; mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* bildet sich eine grünliche Flüssigkeit, aus welcher sich später ein flockiger, hellgrüner Niederschlag abscheidet, der sich beim Erhitzen, so wie in der Kälte bei Zusatz von Wasser, wieder löst. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich das isatinsaure Kupferoxyd als gelb-grünes Pulver aus. *Essigsaures Kupferoxyd* bewirkt in der Kälte keine Fällung; beim Erhitzen aber entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der nach dem Erkalten wieder verschwindet. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt eine gelbe Fällung. *Salpetersaures Silberoxyd* gibt mit isatinsaurem Kali einen weissen oder blassgelben Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist; dabei aber findet Schwärzung und theilweise Zersetzung statt. Aus der Lösung scheidet sich das isatinsaure Silberoxyd bald in blättrigen Krystallen, bald in Körnern aus. *Salpetersaures Uranoxyd* gibt mit dem isatinsauren Kali einen lebhaft Orange-rothen Niederschlag, welcher in einigen Minuten Scharlach-roth wird. Nach *Erdmann* enthält das Silbersalz:

				Gefunden.
16	At.	Kohlenstoff	35,2	35,18
6	„	Wasserstoff	2,2	2,03
5	„	Sauerstoff }	20,0	22,51
1	„	Stickstoff }		
1	„	Silberoxyd	42,6	40,28
			100,0	100,00.

Das krystallisirte Salz enthält noch ein Atom Wasser.

§. 1050. *Isatyd* N C_{16} H_6 O_4. *Darstellung und Eigenschaften.* Zu einer warmen, concentrirten weingeistigen Isatinlösung wird ein wenig Schwefel-Ammonium gesetzt und die Mischung in einer verkorkten Flasche stehen gelassen. Es scheiden sich bald microscopische Flitter aus, welche auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des freien Schwefels gewaschen werden. Es ist blassgrau, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, und nur wenig löslich in heissem Weingeist und Aether. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich das Isatyd in microscopischen Blättchen aus,

welche schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis sind. Dasselbe besteht aus:

					Laurent.	
16 At.	Kohlenstoff	96	64,80		65,45	65,11
6 „	Wasserstoff	6	4,05		4,08	4,13
4 „	Sauerstoff	32	21,60		20,97	21,26
1 „	Stickstoff	14	9,55		9,50	9,50
		148	100,00		100,00	100,00.

§. 1051. *Zersetzungen.* 1) Beim Erhitzen wird es zuerst weich, dann braun-violett, und ist ungefähr die Hälfte geschmolzen, so hat es sich in einen in Weingeist löslichen Körper verwandelt. Nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung bilden sich braun-rothe, in Kali lösliche Krystalle. Bei stärkerm Erhitzen zersetzt sich das Isatyd vollständig mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. An der Luft verbrennt es mit leuchtender Flamme.

2) *Siedende Salpetersäure* zersetzt das Isatyd; im Anfang bildet sich ein violettes Pulver, welches sich beim längern Kochen wieder löst. Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheiden sich gelbe Flocken aus.

3) *Kali* zersetzt das Isatyd und bildet mehrere Verbindungen, welche auch durch Einwirkung von Kali auf Sulfisatin erhalten werden, nämlich Isatin, Indin und Hydrindin (*Laurent*).

$$3\ \text{At. Isatyd}\ N_3\,C_{48}\,H_{18}\,O_{12} = \begin{cases} 2\ \text{At. Isatin} & N_2\,C_{32}\,H_{10}\,O_8 \\ 1\ \text{„ Indin} & N\,C_{16}\,H_6\,O_2 \\ 2\ \text{„ Wasser} & H_2\,O_2 \end{cases}$$
$$N_3\,C_{48}\,H_{18}\,O_{12}.$$

§. 1052. *Sulfisatin* $N\,C_{16}\,H_6\,O_2\,S_2 = N\,C_{16}\,H_6 \begin{cases} O_2 \\ S_2 \end{cases}$. *Darstellung* (§. 1044. 4) *und Eigenschaften.* Gelblich-graues, Geruch- und Geschmackloses, in kochendem Wasser unlösliches, sich aber in demselben erweichendes Pulver. In der Wärme ist es in Weingeist und Aether leicht löslich. Dasselbe besteht nach *Laurent* aus:

			Gefunden.	
16 At.	Kohlenstoff	58,4	57,98	57,32
6 „	Wasserstoff	3,7	3,82	3,80
2 „	Sauerstoff	8,6		
2 „	Schwefel	19,5	20,10	
1 „	Stickstoff	9,8		
		100,0.		

§. 1053. *Zersetzungen.* 1) Wird das Sulfisatin in einer Röhre erhitzt, so bläht es sich, so bald es zu schmelzen beginnt, stark auf: es entweichen: Schwefelwasserstoff, brenzliches Oel und eine in

Nadeln krystallisirende Substanz; als Rückstand bleibt eine voluminöse Kohle.

2) *Siedende, concentrirte Salpetersäure* löst es unter Zersetzung und Bildung von salpetriger Säure auf. Wird die Lösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag. *Siedende*, mit gleich viel Wasser vermischte, Salpetersäure zersetzt das Sulfisatin gleichfalls unter Bildung von salpetriger Säure, und es bildet sich nach einigen Minuten eine rothbraune aufgeblähte Masse. Wird dieselbe mit Weingeist behandelt, so löst sich ein Theil auf, welcher sich auch in Kali, aber nicht in Wasser löst. Der in Weingeist unlösliche Theil löst sich in Kali, und aus der alkalischen Lösung schlagen Säuren einen weissen, aus microscopischen Nadeln bestehenden Körper nieder.

3. *Brom* wirkt sehr heftig auf das Sulfisatin; es entweichen: Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel; zugleich entsteht eine weiche, braune Masse. Wird die Masse mit Aether behandelt, so bleibt ein schwärzlich-violettes Pulver zurück, wahrscheinlich *Bromindin*, während ein harziger Körper und eine Orange-farbige, krystallinische Substanz sich in der Lösung befinden. *Schwefelsäure* löst das Sulfisatin in gelinder Wärme auf. Durch Zusatz von Wasser und Kali entsteht kein Niederschlag, aber die rothe Farbe geht in grün über.

4. Wird zu einer weingeistigen Lösung von Sulfisatin eine Lösung von Aetzkali getröpfelt, so geht die gelbliche Flüssigkeit in roth über, und nach Verlauf einiger Sekunden scheidet sich *Sulfisatyd* als weisser krystallinischer Niederschlag aus.

$$\begin{array}{l} \text{1 At. Sulfisatin} + \text{1 At. Kali} \\ = N\,C_{16}\,H_{12}\,O_3\,S_2\,K \end{array} = \left\{\begin{array}{ll} \text{1 At. Sulfisatyd} & N\,C_{16}\,H_6\,O_3\,S \\ \text{1 ,, Schwefelkal.} & S\,K \\ \hline & N\,C_{16}\,H_6\,O_3\,S_2\,K \end{array}\right.$$

Wird festes Sulfisatin in einem Mörser mit concentrirter Kalilauge übergossen und der entstandene Teig einige Zeit unter allmähligem Zusatz von einigen Tropfen Kali gerieben, und wird, wenn die Farbe Rosen-roth geworden, unter beständigem Rühren Weingeist hinzugefügt, so bildet sich *Indin*, während zugleich Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali entstehen.

$$N C_{16} H_6 O_2 S_2 + 2 KO = N C_{16} H_6 O_2 + KO, SO + KS.$$

Ammoniak zersetzt das Sulfisatin wie das Kali unter Bildung von *Sulfisatyd*.

5. Beim Zusammenbringen von Sulfisatin mit *doppelt schwefligsaurem Ammoniak* bildet sich eine in Wasser lösliche Verbindung, das *isatinsulfosaure Ammoniak*, und ein Gemenge von 3—4 unlöslichen Substanzen, namentlich *Indin* und *Isatin*.

§. 1054. *Isatinsulfosaures Ammoniak*. Um das lösliche Ammoniaksalz zu erhalten, wird eine weingeistige Lösung von Sulfisatin in eine Auflösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak gegossen und die Mischung bis zum Kochen erhitzt. Die Lösung wird filtrirt und das Filtrat fast bis zur Trockniss verdunstet, Der Rückstand wird wieder

Rosen-rothes, in Wasser unlösliches Pulver. Auch Aether und Weingeist lösen in der Siedhitze nur wenig auf. *Laurent* fand das Indin zusammengesetzt aus:

				Gefunden.		
16 At. Kohlenstoff	96	72,64	72,00	71,55	71,30
6 „ Wasserstoff	6	4,84	4,50	4,65	4,70
2 „ Sauerstoff	16	11,98	11,50	12,80	13,00
1 „ Stickstoff	14	10,54	12,00	11,00	11,00
	132	100,00	100,00	100,00	100,00.

§. 1058. *Zersetzungen.* In der Wärme bläht es sich bei beginnender Zersetzung auf, und es sublimirt, unter Rückstand von Kohle, eine in Nadeln krystallisirende Substanz. *Siedende Salpetersäure* zersetzt das Indin, ohne seine Farbe zu verändern, unter Entwicklung von rothen Dämpfen und Bildung von *Nitrindin.* Bei fortgesetztem Kochen findet vollständige Zersetzung statt. *Brom* zersetzt das Indin wahrscheinlich unter Bildung von Bromindin und Bibromindin. *Schwefelsäure* löst es ohne Zersetzung auf. Die *schwarzen Krystalle,* welche bei der Einwirkung der concentrirten Kalilauge auf Indin (s. Darstellung) erhalten werden, sind *indinsaures* Kali. Bei Abscheidung der Säure fällt Indin zu Boden. Die *Indinsäure* bildet sich wahrscheinlich, indem das Indin 1 At. Wasser aufnimmt.

Wird Indin längere Zeit mit *Kalilösung* erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von *hydrindinsaurem Kali* aus. Wird Indin mit *doppelt schwefligsaurem Ammoniak* und Weingeist gekocht, so entsteht eine Lösung, aus welcher durch Salzsäure keine schweflige Säure entwickelt wird; mit *salpetersaurem Silberoxyd* bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher beim Sieden röthlich und zuletzt schwarz wird, unter Bildung von Schwefelsilber. *Indin* ist *isomer* mit *Indigweiss.*

§. 1059. *Hydrindin* (Indyd) $N_2\ C_{32}\ H_{13}\ O_5$. *Bildung.* Das Hydrindin bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf Isatyd, Sulfisatin und Indin.

2 At. Indin		$N_2\ C_{32}\ H_{12}\ O_4$
+ 1 „ Wasser		$H\ O$
= 1 „ Hydrindin		$N_2\ C_{32}\ H_{13}\ O_5$.

Darstellung. Sulfisatyd wird in schwacher Kalilauge gelöst. Beim Erkalten scheiden sich zuweilen im Anfange kurze Prismen von Hydrindin aus; gewöhnlich aber erstarrt das Ganze zu einem Brei von Seidenglänzenden Nadeln, welche aus Hydrindin und Kali bestehen. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen.

§. 1060. *Eigenschaften und Zersetzungen.* Das Hydrindin ist durchsichtig, blassgelb, unlöslich in Wasser, und krystallisirt in kleinen, kurzen Prismen. In kochendem Weingeist ist es in geringer Menge löslich, und nach dem Erkalten scheidet es sich in kleinen Prismen aus. Wird dasselbe in einer Schaale unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so wird es allmälig braun-violett. Die Zersetzung ist beendigt,

wenn eine Schmelzung beginnt. Der Rückstand gibt mit Kali behandelt indinsaures Kali, welches sich beim Sieden wieder in hydrindinsaures Kali verwandelt. *Salpetersäure* zersetzt dasselbe beim Kochen unter Bildung von Nitrindin. Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung. *Laurent* fand das Hydrindin zusammengesetzt aus:

				Gefunden.		
32 At. Kohlenstoff	210	70,25	70,20	70,20	69,2
13 „ Wasserstoff	13	4,78	4,85	4,85	4,9
5 „ Sauerstoff	40	14,61	14,25	14,25	15,2
2 „ Stickstoff	28	10,36	10,70	10,70	10,7
	291	100,00	100,00	100,00	100,0.

§. 1061. *Nitridin.* $N C_{16} H_4 O_3, N O_4$. *Bildung und Darstellung.* Es bildet sich, wenn Indin oder Hydrindin einige Zeit mit Salpetersäure gekocht wird. Das erhaltene violette Pulver wird zuerst mit Wasser, dann mit siedendem Weingeist und Aether ausgewaschen. Glänzendes, violett-rothes, in Wasser, Weingeist und Aether ganz unlösliches Pulver. In verschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzt es sich ziemlich rasch und hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche ohne Luftzutritt verglüht. *Siedende Salpetersäure* zerstört es nach und nach. *Kali* scheint es unverändert aufzulösen. *Ammoniak* ist ohne Wirkung. Wird Nitrindin mit *doppelt schwefligsaurem Kali* und Weingeist gekocht, so bildet sich eine ähnliche Verbindung wie beim Indin. *Laurent* fand das Nitrindin zusammengesetzt aus:

			Gefunden.	
16 At. Kohlenstoff	96	52,08	52,43	51,83
4 „ Wasserstoff	8	2,30	2,52	2,52
7 „ Sauerstoff	56	30,22	29,55	30,15
2 „ Stickstoff	28	15,40	15,50	15,50
	188	100,00	100,00	100,00.

Verbindungen, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin gebildet werden.

Imasatin	$N H, N C_{16} H_5 O_2$	$= N_2 C_{16} H_6 O_2$.
Imasetin	$(N H, N C_{16} H_5 O_2) + N C_{16} H_5 O_4$	$= N_3 C_{32} H_{11} O_6$.
Isatimid	$2 (N H, N C_{16} H_5 O_2) + N C_{16} H_5 O_4$	$= N_5 C_{48} H_{17} O_8$.
Isatilin	$(N H, 2 N C_{16} H_5 O_3) + N C_{16} H_5 O_4$	$= N_4 C_{48} H_{16} O_{10}$.
Amasatin	$N H_2, N C_{16} H_5 O_3$	$= N_2 C_{16} H_7 O_3$.
Isamsäure	$(N H_2, N C_{16} H_5 O_3) + N C_{16} H_5 O_4$	$= N_3 C_{32} H_{12} O_7$.
Amisatin	$\left\{\begin{matrix} 2 (N H, N C_{16} H_5 O_2) + N H_3, N C_{16} H_5 O_4 \\ (N H, 2 N C_{16} H_5 O_3) + N H_3, N C_{16} H_5 O_4 \end{matrix}\right\}$	$= N_{11} C_{96} H_{39} O_{18}$.

§. 1062. *Imasatin* (Isatimid) $N H, N C_{16} H_5 O_2$. *Bildung und Darstellung.* In eine heisse Lösung von Isatin in Wasser-freiem Weingeist, zu welcher noch etwas Isatin gesetzt wird, wird ein Strom von Ammoniakgas geleitet. Ist das Isatin vollständig gelöst, so wird die Lösung 11—12 Stunden ruhig stehen gelassen. Es scheiden sich schöne, gelb-

braune Krystalle aus, welche mit einer Pulver-förmigen Substanz gemengt sein können. Um diese Verunreinigung zu verhindern, wird die Lösung, nachdem sich eine hinreichende Menge grosser Krystalle gebildet, abgegossen.

Eigenschaften und Zersetzungen. Das Imasatin bildet dunkelgelbe, Geruch-lose, in Wasser unlösliche, gerade, rechtwinklige Prismen. In kochendem Weingeist ist es ziemlich, aber schwer in Aether löslich. Beim Erhitzen bläht es sich auf unter Entwicklung von Ammoniak und im Retortenhalse setzen sich weisse, viereckige Blättchen ab, während eine röthlich-braune zum Theil krystallisirte Substanz, gemengt mit Kohle, zurückbleibt. Wird das Imasatin mit etwas *Salzsäure* und *Weingeist* gekocht, so zerfällt es in Isatin und Ammoniak. In *Kalilauge* ist es mit roth-brauner Farbe löslich und zerfällt beim Sieden ebenfalls in Ammoniak und Isatin. Das Imasatin fand *Laurent* zusammengesetzt aus:

					Gefunden.	
16	At.	Kohlenstoff	96	65,55	65,27	65,20
6	„	Wasserstoff	6	4,10	4,29	4,25
2	„	Sauerstoff	16	11,00	11,23	11,34
2	„	Stickstoff	28	19,35	19,21	19,21
			146	100,00	100,00	100,00.

§. 1063. *Imasetin* (Isatimid-Isatin) $(NH, NC_{16}H_5O_2) + NC_{16}H_5O_4$.

	1 At.	Isatamid	N H	N	C_{16}	H_5	O_2
+	1 „	Isatin		N	C_{16}	H_5	O_4
=	1 „	Imasatin	N H +	N_2	C_{32}	H_{10}	N_6.

Bildung und Darstellung. 1) Flüssiges Ammoniak wird einige Stunden (mit oder ohne Weingeist) mit Isatin in Berührung gelassen. Während dieser Zeit bildet sich *Imasetin,* welches sich ausscheidet, und *Amasatin* und *Isamsäure,* welche gelöst bleiben. 2) Eine Auflösung von Isatin in gewöhnlichem Weingeist, welche noch überschüssiges Isatin enthält, wird mit gewöhnlichem wässrigem Ammoniak vermischt, und die dunkel Carmin-rothe Flüssigkeit einige Tage lang bei 40° bis 50° stehen gelassen. Es bildet sich während dieser Zeit ein grauer, krystallinischer, oder ein aus braunen rundlichen Körnern bestehender Absatz. (Wird die ammoniakalische Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Imasetin als brauner harziger Körper ab.) Derselbe wird mit verdünnter Kalilauge gekocht und die Lösung sodann mit Salmiak vermischt, wodurch sogleich ein weisser, Gallert-artiger, in Weingeist löslicher Niederschlag entsteht. (Wird der Niederschlag mit der Flüssigkeit gekocht, so wird er körnig, schwer und unlöslich in Weingeist, was vermieden werden muss.) Der Niederschlag wird in warmem Weingeist gelöst; nach dem Erkalten scheidet sich das Imasetin in kurzen Prismen aus.

Eigenschaften und Zersetzungen. Das aus Weingeist krystallisirte Imasetin besitzt eine gelbe Farbe und ist in Weingeist nicht mehr löslich, auch von kochendem Wasser wird es nur in geringer Menge auf-

genommen. Beim Erhitzen in einer Retorte zersetzt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und einer weissen Substanz, welche in langen, spitzen Rhomboëdern krystallisirt. Als Rückstand bleibt Kohle. *Siedende Salpetersäure* ist ohne Wirkung auf das Imasetin. *Concentrirte Schwefelsäure* löst es auf und durch Zusatz von Wasser entsteht ein weisser, Gallert-artiger Niederschlag. An der Luft zieht die schwefelsaure Lösung Wasser an und es scheiden sich Krystalle von Imasetin (?) aus. *Aetzlauge* löst es mit brauner Farbe; durch Verdünnen mit Wasser und Sättigen mittelst einer Säure entsteht ein weisslicher, Gallert-artiger Niederschlag, welcher durch siedende Salpetersäure und Brom unter Bildung eines gelben, in Weingeist löslichen Körpers zersetzt wird. Das Imasetin besteht nach *Laurent* aus:

				Gefunden.	
32 At. Kohlenstoff	192	65,40	64,71	65,27
11 „ Wasserstoff	11	3,73	3,99	3,88
6 „ Sauerstoff	48	16,43	16,90	16,45
3 „ Stickstoff	42	14,44	14,40	14,40
	293	100,00	100,00	100,00.

§. 1064. *Isamsäure* (Amasatin - Isatinsäure). $NH_2, NC_{16}H_5O_3 + NC_{16}H_5O_4 + HO$.

1 At.	Amasatin	$NH_2\ NC_{16}H_5O_3$
+ 1 „	Isatinsäure	$NC_{16}H_5O_4$
= 1 „	Isamsäure	$NH_2\ N_2C_{32}H_{10}O_7$.

Die Isamsäure ist eine gepaarte Isatinsäure.

Bildung und Darstellung. Eine gewogene Menge Isatin wird in Kali bis zur Sättigung gelöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand das saure isatinsaure Kali durch Weingeist entzogen. Die weingeistige Lösung wird in dem Verhältniss mit einer sehr concentrirten heissen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak vermischt, dass auf 1 At. Isatin 1 At. des letztern Salzes kommt, und das schwefelsaure Kali durch Filtration getrennt. In der Auflösung bleibt saures isatinsaures Ammoniak, welches sich während des Abdampfens bis zur Syrup-Consistenz in isamsaures Ammoniak verwandelt. Die heisse weingeistige Lösung wird *genau* mit Salzsäure gesättigt; während des Erkaltens scheidet sich die Isamsäure ab.

Eigenschaften. Die Isamsäure krystallisirt in prächtigen, dem sublimirten Jodquecksilber ähnlichen, rhombischen und sechsseitigen Tafeln, deren Winkel, unter dem Microscop gemessen, ungefähr 110° betragen. Die durch freiwilliges Verdunsten erhaltenen Krystalle sind dicker und von Rubin-rother Farbe. Die Isamsäure löst sich leicht in Aether, aber nur schwierig in kochendem Weingeist mit gelber Farbe.

Zersetzungen und Verbindungen. Die Isamsäure ist in *Salpetersäure* mit violetter Farbe löslich, die Lösung färbt sich aber sogleich gelb. *Brom* zersetzt dieselbe unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und *Indelibrom*.

1 At. Isamsäure	$N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_8$	=	1 At. Indelibrom	$N_3\,C_{32}\,H_8\,O_8\,Br_4$
+ 8 ,, Brom	Br_8		4 ,, Bromwasserstoffs.	$H_4\,Br_4$
	$N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_8\,Br_8$.			$N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_8\,Br_8$.

Wird die Isamsäure mit Salzsäure übergossen, so entsteht eine violette Lösung. Wird sie mit *verdünnter Säure* gekocht, so verwandelt sie sich in Isatin und Ammoniak.

Isamsaures Ammoniak krystallisirt in kleinen Nadeln oder in microscopischen, spitzen Rhomboëdern. In der Wärme entweicht 1 At. Wasser und das Salz verwandelt sich in *Amasatin.*

1 At. Isamsäure	$N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_7$	=	2 At. Amasatin	$N_4\,C_{32}\,H_{14}\,O_6$
1 ,, Ammoniak	$N\,H_3$		1 ,, Wasser	$H\,O$
	$N_4\,C_{32}\,H_{15}\,O_7$.			$N_4\,C_{32}\,H_{15}\,O_7$.

Isamsaures Kali wird in der Siedhitze nicht zersetzt. *Isamsaurer Baryt.* Gelbe Krystalle entsprechend der Formel:

$$BaO,\ N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_7 = 20{,}2\,\%\ BO \text{ gefunden } 20{,}8.$$

Kalk- und *Bittersalze* geben mit isamsaurem Ammoniak keinen Niederschlag. *Alaun* und *Bleizucker* bewirken einen Orange-gelben, *Sublimat* einen rothen und *salpetersaures Silberoxyd* einen gelben Niederschlag, welcher aus $Ag\,O,\ N_3\,C_{22}\,H_{12}\,O_7$ besteht. *Laurent* fand die Isamsäure zusammengesetzt aus:

				Gefunden.	
32 At. Kohlenstoff	192	61,7	61,85	61,95
13 ,, Wasserstoff	13	4,2	4,35	4,45
8 ,, Sauerstoff	64	20,5	20,35	20,15
3 ,, Stickstoff	42	13,6	13,45	13,45
	312	100,0	100,00	100,00.

§. 1065. *Amasatin* (Isatamid, Isamamid) $N\,H_2,\ N\,C_{16}\,H_5\,O_2 = N\,H_2,\ N_3\,C_{32}\,H_{12}\,O_6$. *Bildung und Darstellung.* Das Amasatin bildet sich beim Erwärmen des isamsauren Ammoniaks und kann auf diese Weise rein erhalten werden. Es bildet sich auch gleichzeitig mit Isamsäure und Imasetin, wenn eine Auflösung von Isatin in gewöhnlichem Ammoniak einige Stunden stehen bleibt (s. Darstellung von Imasetin). Die von dem Imasetin getrennte Flüssigkeit wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, abermals abgedampft und dann mit der kleinsten Menge Salzsäure zersetzt. Der erhaltene Orange-rothe Niederschlag ist ein Gemenge von Amasatin und Isamsäure. Derselbe wird nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches die Isamsäure löst. Der Rückstand ist Amasatin. Enthält dasselbe noch Isatin, so kann es durch Weingeist entzogen werden.

Eigenschaften und Zersetzungen. Das Amasatin ist ein schön gelber, pulveriger, Geruch- und Geschmack-loser Körper, welcher in Weingeist und Aether nur wenig löslich und unlöslich in Wasser ist. Wird das Amasatin mit Wasser gekocht, so geht es in isamsaures Ammoniak über.

2 At. Amasatin	$N_4\ C_{32}\ H_{14}\ O_6$	=	1 At. Isamsäure	$N_3\ C_{32}\ H_{12}\ O_7$
1 „ Wasser	$H\ O$		1 „ Ammoniak	$N\ H_3$
	$N_4\ C_{32}\ H_{15}\ O_7$.			$N_4\ C_{32}\ H_{15}\ O_7$.

In *Salpetersäure* löst sich das Amasatin mit schön dunkel violetter Farbe auf. *Salzsäure* löst es ebenfalls unter Bildung von Ammoniak und Isamsäure mit violetter Farbe, welche aber bald in Gelb übergeht; durch Zusatz von Wasser entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag. *Kali* zersetzt die Verbindung schon in der Kälte, unter Bildung von Ammoniak und isamsaurem Kali. Das Amasatin besteht nach *Laurent* aus:

				Gefunden.	
16 At.	Kohlenstoff	96	61,8	61,9	61,58
7 „	Wasserstoff	7	4,4	4,6	4,45
3 „	Sauerstoff	24	15,6	15,6	16,07
2 „	Stickstoff	28	18,2	17,9	17,90
		155	100,0	100,0	100,00.

§. 1066. *Isatilin* (zweifach Isatimid-Isatin) = $(N\ H_2\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3) + N\ C_{16}\ H_5\ O_4$. *Bildung und Darstellung.* *) Die gelben Flocken von Isatilin (s. Note) werden mit wenig Weingeist gewaschen und dann in kochendem Weingeist gelöst; nach dem Erkalten scheidet es sich wieder in Flocken aus. *Concentrirte Salzsäure* färbt das Isatilim nicht violett; wird etwas Weingeist hinzugefügt, so scheidet sich nach dem Erkalten kein Isatin aus. *Kali* löst ihn leicht; durch Zusatz einer Säure entsteht ein flockiger Niederschlag ohne Isatin. Mit Silberlösung gibt die weingeistige Lösung einen gelb-rothen Niederschlag. Die Verbindung besteht aus:

				Gefunden.
48 At.	Kohlenstoff	238	65,55	65,33
16 „	Wasserstoff	16	3,64	3,76
10 „	Sauerstoff	80	18,10	17,91
4 „	Stickstoff	56	12,71	13,00
		440	100,00	100,00.

§. 1067. *Isatimid* $N\ C_{16}\ H_6\ O_2 + N_3\ C_{32}\ H_{11}\ O_6$. *Bildung und Darstellung.* Das glänzende Krystallpulver von Isatimid (s. §. 1066, Note) wird durch Umkrystallisiren aus Ammoniak-haltigem Weingeist gereinigt. Krystallisirt in gelben, microscopischen, vierseitigen, schiefen

*) Um das *Isatilin*, *Isatimid* und *Amisatin* zu erhalten, wird Isatimid mit gewöhnlichem Weingeist angefeuchtet und einem Strom von Wasser-freiem Ammoniak so lange ausgesetzt, bis sich Alles gelöst hat. Aus der Lösung scheidet sich zuerst das *Isatimid* als glänzendes Krystallpulver aus, später beim freiwilligen Verdunsten bilden sich gelbe Flocken von *Isatilin*. Wird dann die weingeistige Mutterlauge mit Wasser verdünnt, so entsteht ein Bronze-rother krystallinischer Absatz von *Amisatin*.

Tafeln. Ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in kochendem Weingeist und Aether. Enthält der Weingeist Ammoniak, so ist es reichlich löslich. *Kali* löst das Isatimid unter gelber Färbung und Ammoniak-Entwicklung. Wird die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so bildet sich ein gelber, voluminöser, in Weingeist löslicher Niederschlag von Isatin und einem in rundlichen Krystallen sich ausscheidenden Körper. *Salzsäure* mit Weingeist vermischt zersetzt das Isatimid gleichfalls unter Bildung von Isatin und einer blauen, harzigen Materie. Es besteht nach *Laurent* aus:

					Gefunden.
48	At.	Kohlenstoff	288	65,61	65,6
17	„	Wasserstoff	17	3,87	4,1
8	„	Sauerstoff	64	14,46	14,2
5	„	Stickstoff	70	16,06	16,1
			439	100,00	100,0.

§. 1068. *Amisatin.* $N_{11}\ C_{96}\ H_{39}\ O_{18}$, oder:

	1	At.	Isatilimid-Ammoniak	$N_6\ C_{48}\ H_{20}\ O_8$
+	1	„	Isatilin-Ammoniak	$N_5\ C_{48}\ H_{19}\ O_{10}$
=	1	„	Amisatin	$N_{11}\ C_{90}\ H_{89}\ O_{18}$.

Bildung und Darstellung. Der Orange-rothe krystallinische Absatz von Amisatin (§. 1066, Note) wird in einer schwachen weingeistigen Kalilösung gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt. Dasselbe krystallisirt in Orange-rothen, in Weingeist und Wasser ganz unlöslichen microscopischen Nadeln. Es besteht nach *Laurent* aus:

$N_{11}\ C_{96}\ H_{39}\ O_{18}$.

100 Theile: N 16,80 C 63,22 H 4,26 O 15,82.

Gefunden: N 16,80 C 62,60 H 4,05 O 16,55.

Chlorisatin und Chlorisatinsäure.

Chlorisatin: $N\ C_{16}\ H_4\ O_4$ Chl.

Chlorisatinsäure: $N\ C_{16}\ H_5\ O_5$ Chl.

Erdmann: Erdm. und March. Journal 19; 329, 22; 258, 24; 1.

Dumas: ibid. 24; 193.

Laurent: ibid. 25; 430, 35; 108.

Hoffmann: Annal. der Pharm. 53; 12.

§. 1069. *Chlorisatin* $N\ C_{16}\ H_4\ O_4$ Chl. $= N\ C_{16} \left\{\begin{matrix}H_4\\ Chl.\end{matrix}\right. O_4$ *(Laurent). Bildung.* Das Chlorisatin wurde von *Erdmann* entdeckt. Es bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Indigblau, Indigweiss (?) und Isatin, oft gleichzeitig mit Bichlorisatin. *Darstellung.* 1) Das Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin (§. 1029, 3.) wird in siedendem Weingeist gelöst; aus der heiss

filtrirten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Chlorisatin grösstentheils aus, während das Bichlorisatin gelöst bleibt. Das Chlorisatin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren von beigemengtem Bichlorisatin gereinigt. 2) Isatin wird in siedendem Wasser vertheilt und während des Kochens bei directem Sonnenlichte Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die Krystalle eine Orange-gelbe Farbe angenommen haben. Bichlorisatin wird nicht gebildet *(Hoffmann)*.

§. 1070. *Eigenschaften.* Das Chlorisatin krystallisirt in Orange-gelben, durchsichtigen, vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen. Nach *G. Rose* sind die Krystalle ein und einaxig; sie erscheinen als rhombische Prismen von 131°, die an den scharfen Seitenkanten gewöhnlich stark abgestumpft und an den Enden mit einer Zuschärfung von 134° 12′ begrenzt sind; letztere ist auf den Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzt. Es ist Geruch-los und besitzt einen bittern Geschmack; der Staub des Chlorisatins reizt zum Niesen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, 100 Theile Wasser von 0° lösen nur 0,09 Theile auf, reichlicher löst es sich in kochendem mit gelber Farbe. 100 Theile Weingeist von 74° und 0,830 spez. Gewicht lösen 0,455 Theile Chlorisatin; die Lösung ist tief Orange-gelb und ertheilt der Haut einen unangenehmen, sehr fest anhängenden Geruch. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. In *concentrirter Schwefelsäure* ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich; durch Zusatz von Wasser wird es wieder scheinbar unverändert gefällt. Gewöhnliche *Salpetersäure* löst nicht mehr Chlorisatin auf, als Wasser. Dasselbe besteht aus:

				Erdmann. *)	
16 At.	Kohlenstoff	96	52,84	53,50	53,10
4 „	Wasserstoff	4	2,19	2,30	2,34
4 „	Sauerstoff	32	17,72		
1 „	Chlor	32,47	19,54		
1 „	Stickstoff	14	7,71		
		181,47	100,00.		

§. 1071. *Zersetzungen.* 1) Das Chlorisatin erträgt eine Temperatur von 160°, ohne eine Zersetzung zu erleiden. An der Luft erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, stösst gelbe Dämpfe aus von ähnlichem Geruch, wie brennendes Indigblau,

*) Die frühern Analysen von *Erdmann* geben zu viel Kohlenstoff; er erhielt nämlich nach den alten Atomgewicht des Kohlenstoffs:

C 55,13 bis 55,77 %.

brennt mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine schwer entzündliche Kohle, welche beim Verbrennen in der Weingeistlampe die Flamme grün färbt *(Erdmann)*.

2) *Salpetersäure* löst das Chlorisatin in der Wärme, unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydgas, zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein weisser Niederschlag sich abscheidet, welcher beim Erwärmen zu einem Harz-artigen Körper zusammenbackt. Ausserdem bildet sich bei der weitern Zersetzung noch Kleesäure und eine Stickstoffhaltige saure Substanz, welche aus der Verbindung mit Kalk in Gestalt kleiner, gelblicher Krystalle erhalten werden kann. *Chlor* zersetzt, wenn es in heisse weingeistige Lösung von Chlorisatin geleitet wird, dasselbe nach und nach gänzlich, unter Bildung von Chlorspiroylsäure etc. *(Erdmann)*.

3) Wird eine weingeistige Lösung von Chlorisatin mit *Schwefelammonium* vermischt, so scheidet sich nach einiger Zeit und schneller in der Wärme und in verschlossenen Gefässen ein weisser Niederschlag aus, welcher bisweilen ins Röthliche und Gelbliche spielt von *Chlorisatyd*. Der freigewordene Schwefel bleibt im Schwefelammonium gelöst.

1 At. Chlorisatin	N C_{16} H_4 O_4 Chl.	=	1 At. Chlorisatyd	N C_{16} H_5 O_4 Chl.
+ 1 „ Schwefelwass.	H S		1 „ Schwefel	S
	N C_{16} H_5 O_4 Chl. S.			N C_{16} H_5 O_4 Chl. S.

Wird hingegen durch eine weingeistige Chlorisatin-Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher aus Schwefel und *Sulfochlorisatyd* = N C_{16} H_5 Chl. S_5 (?) besteht. *Erdmann* fand:

C 41 H 2,37 O 31,09.

In einer Auflösung von *einfach Schwefelkalium* löst sich das Chlorisatin in der Kälte mit rother Farbe. Die Lösung wird beim Erhitzen gelb und es scheidet sich ein röthlich-grauer Körper aus, welcher Schwefel enthält. Wird der flüssige Theil der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich das Schwefelkalium und es bildet sich chlorisatinsaures Kali (s. u. 5.).

4) *Wässriges Ammoniak* löst das Chlorisatin in der Wärme mit rother Farbe auf; die Lösung färbt sich bei fortgesetzter Erwärmung bräunlich-gelb. Nach dem Abdampfen bleibt eine roth-gelbe, nicht krystallinische Masse, welche sich in siedendem Wasser nicht mehr vollständig löst. Aus der heissen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten ein weisses Pulver ab *(Erdmann)*. Durch Einwirkung des *Wasser-freien Ammoniaks* auf

eine weingeistige Lösung von Chlorisatin bildet sich nach *Laurent* Wasser und *Imachlorisaten*.

1 At. Chlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl.$	=	1 At. Imachlorisaten	$N_2\ C_{16}\ H_5\ O_2\ Chl.$
1 „ Ammoniak	$N\ H_3$		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
	$N_2\ C_{16}\ H_7\ O_4\ Chl.$			$N_2\ C_{16}\ H_7\ O_4\ Chl.$

Wird das Chlorisatin mit Ammoniak und Weingeist gekocht, so entsteht Imachlorisatin.

2 At. Chlorisatin + $N\ H_3 = N_3\ C_{32}\ H_{11}\ O_8\ Chl_2$	=	1 At. Imachlorisatin	$N_3\ C_{32}\ H_9\ O_6\ Chl_2$
		2 „ Wasser	$H_2\ O_2$
			$N_3\ C_{32}\ H_{11}\ O_8\ Chl_2.$

5) Wird Chlorisatin mit reinem Kali zusammengebracht, so färbt es sich Anfangs schwarz und löst sich besonders beim Erwärmen chlorisatinsaures Kali *(Erdmann)*.

	1 At. Chlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl.$
+	1 „ Wasser	$H\ O$
=	1 „ Chlorisatinsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Chl.$

Wird das Chlorisatin mit Kalihydrat und reinem Wasser erhitzt, so entweicht, wenn die Temperatur auf einen gewissen Grad gestiegen, Chloranilin und Wasserstoffgas. Das Chloranilin krystallisirt in der Vorlage. Zugleich entwickelt sich Ammoniak *(Hoffmann)*.

1 At. Chlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl.$	=	1 At. Chloranilin	$N\ C_{12}\ H_6\ Chl$
4 „ Wasser	$H_4\ O_4$		4 „ Kohlensäure	$C_4\ O_8$
	$N\ C_{16}\ H_8\ O_8\ Chl.$		2 „ Wasserstoff	H_2
				$N\ C_{16}\ H_8\ O_8\ Chl.$

Verbindungen. Chlorisatin-Ammoniak-Silberoxyd. Zu einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird eine mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung von Chlorisatin gebracht. Es entsteht ein Weinhefe-ähnlicher Niederschlag, der krystallinisch ist und unter dem Microscop in zackigen Flittern erscheint. Er besteht nach *Laurent* aus:

$$Ag\,O,\ N\,H_3 + N\,C_{16}\ H_3\ O_3\ Chl. = 35{,}30\%\ Ag\,O \text{ gefunden } 35{,}0.$$

§. 1072. *Chlorisatinschweflige Säure.* $N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl. + 2\ SO_2$. *Darstellung des Kalisalzes.* In eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali wird ein Strom von schwefligsaurem Gas geleitet. Nach dem Abdampfen wird ein Stroh-gelbes, faserig-blättriges Salz erhalten, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist und nach *Laurent* aus

			Gefunden.
2 At.	Chlorisatin	62,02	62,0
2 „	schweflige Säure	21,86	22,0
1 „	Kali	16,12	16,0
		100,00	100,0.

besteht. *Säuren* zersetzen das Salz unter Abscheidung von Chlorisatin und schwefliger Säure. *Chlor* zersetzt es ebenfalls unter Bildung von Schwefelsäure.

§. 1073. *Chlorisatinsäure* $N C_{16} H_5 O_5$ Chl. Die Chlorisatinsäure existirt nur in Verbindung mit Basen. Werden die chlorisatinsauren Salze durch eine Säure zersetzt, so zerfällt die Säure sogleich in Chlorisatin und Wasser.

Chlorisatinsaures Ammoniak. Diese Verbindung ist nur in der Lösung bekannt. Sie wird erhalten, wenn eine weingeistige Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt wird. Wird die von schwefelsaurem Kali abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrup-Consistenz abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, so bleibt ein gelber Rückstand von Chlorisamid (*Laurent.*)

1 At. Chlorisatin + 1 At. Ammoniak $= N_2 C_{32} H_7 O_4$ Chl. = { 1 At. Chlorisamid $N_2 C_{16} H_6 O_3$ Chl; 1 „ Wasser $H O$ } $N_2 C_{16} H_7 O_4$ Chl.

Chlorisatinsaures Kali. Chlorisatin wird unter Mithülfe der Wärme in concentrirter Kalilauge gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als hell-gelbes Pulver von metallischem Perlmutterglanz ab. Es wird zwischen Fliesspapier gepresst, längere Zeit an der Luft liegen gelassen, damit sich das reine Kali in kohlensaures verwandelt, und dann in kochendem Weingeist gelöst. Nach dem Erkalten scheidet es sich in glänzenden, blassgelben Schuppen aus. Das chlorisatinsaure Kali ist in Wasser leichter als in Weingeist löslich, und besitzt einen intensiv bittern Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit einiger Heftigkeit und hinterlässt schlackig aufgetriebenes, mit Kohle gemengtes Chlorkalium. Es besteht nach *Erdmann* aus:

			Gefunden.
1 At. Kali		20,08	21,08
1 „ Chlorisatinsäure		79,92	78,92
		100,00	100,00. *)
$K O, N C_{16} H_5 O_5$ Chl.			

*) *Erdmann* hat bei seinen frühern Elementar-Analysen 2—3 % Kohlenstoff zu viel erhalten. Da er später die oben angegebene Formel für die Chlorisatinsäure für die richtige erkannte, so ist die Mittheilung seiner frühern Analysen unnöthig.

Chlorisatinsaurer Baryt. Die Lösung von chlorisatinsaurem Kali wird in der Wärme mit Chlorbaryum vermischt; nach dem Erkalten krystallisirt das Barytsalz bald in Büschel-förmig vereinigten Nadeln von blass-gelber Farbe, bald in tief Gold-gelben, glänzenden Blättern. Diese beide Arten von Krystallen unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt; das dunkle enthält 3 At. und das helle 1 At. Wasser. Nach *Erdmann* besteht das Wasser-freie Salz aus:

		Gefunden.
1 At. Baryt	26,45	28,82
1 „ Chlorisatinsäure	73,55	71,18
	100,00	100,00.

$BaO, N C_{16} H_5 O_5 Chl.$

Chlorisatinsaures Bleioxyd. Wird zu einer Lösung von chlorisatinsaurem Kali essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd gesetzt, so entsteht ein glänzend-gelber, Gallert-artiger Niederschlag, der im Verlaufe einiger Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit, flockig wird, und eine prachtvolle Scharlach-Farbe annimmt. Der gelbe Niederschlag ist pulverig; bei der Umwandlung in das rothe Salz bilden sich plötzlich Baum-artige Verästelungen und öfters auch grössere krystallinische Körner. Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser. *Erdmann* fand für die bei 160° getrocknete Verbindung:

Die Formel: $PbO, N C_{16} H_5 O_5 Chl.$

Chlorisatinsaures Silberoxyd. Blassgelber Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löst, und nach dem Erkalten in Büschel-förmig vereinigten, gekrümmten Nadeln krystallisirt. Das Salz besteht nach *Erdmann* aus:

		Gefunden.
1 At. Silberoxyd	37,78	38,48
1 „ Chlorisatinsäure	62,22	61,52
	100,00	100,00.

$AgO, N C_{16} H_5 O_5 Chl.$

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wasserstoff und Ammoniak auf Chlorisatin und Chlorisatinsäure gebildet werden.

Chlorindin: $N C_{16} H_5 O_3 Chl.$

Chlorisatyd: $N C_{16} H_5 O, Chl = N C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Chl \end{matrix} \right. O_?$ *(Laurent).*

Chlorisatydsäure: $N C_{16} H_6 O_5 Chl.$

Imachlorisaten:	$NH, \; N C_{16} H_4 O_2 Chl.$		$= N_2 C_{16} H_5 O_2 Chl.$
Imachlorisatin:	$(NH, \; N C_{16} H_4 O_2 Chl)$	$+ \; N C_{16} H_4 O_4 Chl$	$= N_3 C_{32} H_9 O_6 Chl_2.$
Chlorisamid:	$NH_2, \; N C_{16} H_4 O_3 Chl.$		$= N_2 C_{16} H_6 O_3 Chl.$
Chlorisamsäure:	$(NH_2, \; N C_{16} H_4 O_3 Chl)$	$+ \; N C_{16} H_5 O_5 Chl$	$= N_3 C_{32} H_{11} O_8 Chl_2.$

Erdmann: l. c.

Laurent: l. c.

§. 1074. *Chlorisatyd* $N C_{16} H_5 O_4 Chl$. *Bildung und Darstellung* (s. §. 1071. 3). *Eigenschaften.* Weisses Pulver, welches bei 120° eine blass-röthliche Farbe annimmt, ohne eine Gewichtsverminderung zu erleiden. In kaltem Wasser ist es unlöslich und sehr wenig löslich in heissem. Kalter Weingeist scheint ohne Wirkung zu sein; in kochendem ist es löslich, und nach dem Erkalten scheidet es sich in krystallinischen Rinden ab. Es besteht nach *Erdmann* aus:

$N C_{16} H_5 O_4 Chl.$		
100 Theile:	C 52,5	H 2,73.
Gefunden:	C 52,23	H 2,89.

Zersetzungen. Beim Erhitzen zersetzt es sich, verliert Wasser und wird rothbraun. Wird es im Luft-leeren Raume nach und nach auf 220° erhitzt, so erscheint zuerst Wasser, dann Chlorisatin, und als Rückstand bleibt ein Gemenge von Chlorisatin und *Chlorindin*.

$$2 \text{ At. Chlorisatyd } N_2 C_{32} H_{10} O_8 Chl_2 = \begin{cases} 1 \text{ At. Chlorisatin} & N \; C_{16} \; H_4 \; O_4 \; Chl \\ 1 \;\text{,, Chlorindin} & N \; C_{16} \; H_5 \; O_3 \; Chl \\ 1 \;\text{,, Wasser} & H \; O \end{cases}$$

$$\overline{N_2 C_{32} H_{10} O_8 Chl_2.}$$

In *warmer Kalilauge* löst sich das Chlorisatyd mit gelber Farbe auf, und aus der Lösung schlägt sich *chlorisatinsaures Kali* nieder. Aus der rückständigen Mutterlauge erzeugt Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in *Chlorindin*, welches ungelöst bleibt, und in *Chlorisatydsäure* zerlegt wird. Wird die Mutterlauge mit Essigsäure präcipitirt, so fällt fast allein Chlorisatydsäure zu Boden, und wird die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure erwärmt, so schlägt sich das Chlorindin nieder. Zugleich entsteht auch *Chlorhydrindin*. In *Schwefelkalium* ist das Chlorisatyd in der Wärme leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich ein pulveriger Absatz aus, wahrscheinlich unverändertes Chlorisatyd (*Erdmann*).

§. 1075. *Chlorisatydsäure* $N C_{16} H_6 O_5 Chl$ (?). Ist ein gelbes Pulver, welches sich in Kali mit gelber Farbe löst. Das *Kalisalz* hat nur eine geringe Neigung zu krystallisiren, und scheidet sich bei zu starker Abdampfung aus der Kalilauge in halbflüssigen Flocken aus, die sich aber auf Zusatz von Wasser sogleich wieder lösen. Bei langsamer Verdunstung wird es undeutlich krystallisirt erhalten. Durch Auspressen, Liegenlassen an der Luft und durch Weingeist gereinigt gibt es, in Wasser gelöst, mit *essigsaurem Bleioxyd*, *schwefelsaurem Kupferoxyd* und *Chlorbaryum* gelbe Niederschläge, die sich beim Sieden

nicht verändern, sich in der Wärme und in der Flüssigkeit, worin sie entstanden, auflösen, und nach dem Erkalten Pulver-förmig gefällt werden (*Erdmann*).

§. 1076. *Chlorindin* N C_{16} H_5 O_3 Chl (?). Ist ein schmutzig violettes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches und in Kalilauge mit gelber Farbe lösliches Pulver. *Erdmann* gibt die Formel: N C_{16} H_5 O_2 Chl; er fand es zusammengesetzt aus:

C 57,48 H 2,93 Chl 22,34.
C 56,59 H 2,64.

§. 1077. *Imachlorisaten* (Chlorisat-Imid) N H, N C_{16} H_4 O_2 Chl. *Bildung und Darstellung.* Eine heisse Lösung von Chlorisatin in Wasserfreiem Weingeist wird mit trocknem Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Stunden entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher, noch bevor sich Alles abgesetzt hat, von der Mutterlauge getrennt, mit Weingeist abgewaschen und getrocknet wird.

Eigenschaften und Zersetzungen. Gelbe, prismatische, sechsseitige Blättchen, unlöslich in Aether, und wenig löslich in Weingeist und siedendem Wasser. Wird es lange Zeit mit Wasser gekocht, so entweicht Ammoniak. Bei der trockenen Destillation sublimiren gelbe Nadeln, es entweicht Ammoniak und als Rückstand bleibt Kohle. *Verdünnte Salzsäure* bildet Salmiak. *Kali* bildet beim Kochen chlorisatinsaures Kali unter Abscheidung von Ammoniak. *Laurent* fand das Imachlorisaten zusammengesetzt aus:

N_2 C_{16} H_5 O_2 Chl.					
100 Theile:	N 15,7	C 53,1	H 2,7	O 8,9	Chl 19,6.
Gefunden:	N 15,6	C 52,8	H 2,8.		

§. 1078. *Imachlorisatin* (Chlorisat-Imid-Chlorisatin) (N H, N C_{16} H_4 O_2 Chl) + N C_{16} H_4 O_4 Chl oder:

1 At.	Imachlorisaten	N H,	N C_{16} H_4 O_2 Chl
+ 1 „	Chlorisatin		N C_{16} H_4 O_4 Chl
= 1 „	Imachlorisatin	N H,	N_2 C_{32} H_8 O_6 Chl_2.

Bildung und Darstellung. Chlorisatin wird mit Weingeist und Ammoniak so lange gekocht, bis das Chlorisatin gelöst ist. Aus der braunrothen Flüssigkeit scheiden sich nach Verlauf von einigen Tagen gelbbraune rundliche Körner aus von Imachlorisatin. Durch Vermischen mit Wasser wird noch ein Theil als blassrothes Pulver gefällt *).

*) Wird zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure gesetzt, so entsteht ein rothbrauner harziger Niederschlag, und wird die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt ein harziger Rückstand nebst einer krystallinischen Masse. Diese Absätze scheinen Gemenge zu sein von Chlorisatin, Imachlorisaten und Imachlorisatin. Werden dieselben mit Kali behandelt, so entwickelt sich Ammoniak, und die alkalische Lösung gibt mit Säuren einen röthlich-gelben Niederschlag. In concentrirter Salzsäure sind sie löslich,

Kommt in seinen Eigenschaften mit der vorigen Verbindung überein. Sie besteht nach *Laurent* aus:

$N_3\ C_{32}\ H_9\ O_6\ Chl_2$.
100 Theile: C 35,0 H 2,5.
Gefunden: C 52,5 H 2,7.

§. 1079. *Chlorisamid* $NH_2,\ N\ C_{16}\ H_4\ O_3\ Chl$. *Bildung und Darstellung* s. chlorisatinsaures Ammoniak (§. 1073). *Eigenschaften.* Gelber, pulveriger, in heissem Wasser unlöslicher und in Weingeist leicht löslicher Körper. *Concentrirte Säuren* lösen das Chlorisamid mit violetter Farbe. Die verdünnten Säuren zerlegen es in Chlorisamsäure und Ammoniak.

2 At. Chlorisamid + 2 At. Wasser $= N_4\ C_{32}\ H_{14}\ O_8\ Chl_2$. = {1 At. Chlorisamsäure $N_3\ C_{32}\ H_{11}\ O_8\ Chl_2$; 1 „ Ammoniak $N\ H_3$} — $N_4\ C_{32}\ H_{14}\ O_8\ Chl_2$.

Laurent fand im Chlorisamid 18,08 % Chlor; die Rechnung verlangt 18,7 %.

§. 1080. *Chlorisamsäure* $(NH_2,\ N\ C_{16}\ H_4\ O_3\ Chl) + N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Chl$ oder:

1 At.	Chlorisamid	$NH_2,\ N\ C_{16}\ H_4\ O_3\ Chl$
+ 1 „	Chlorisatinsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Chl$
= 1 „	Chlorisamsäure	$N\ H_2,\ N_2\ C_{32}\ H_9\ O_8\ Chl_2$.

Darstellung und Eigenschaften. Chlorisamid wird mit verdünntem Kali erwärmt, und aus der Lösung durch Salzsäure, die nicht im Ueberschuss angewandt werden darf, die Chlorisamsäure gefällt, welche durch Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt wird. Sie gleicht sehr der Isamsäure, ist lebhaft roth und stellt unter dem Microscope sechsseitige Blättchen dar. Sie ist in Weingeist und Aether löslicher als die Isamsäure. Bei der Destillation zersetzt sie sich. In der Siedhitze zerfällt sie in Ammoniak und Chlorisatin. In concentrirter Säure ist das Chlorisamid mit violetter Farbe löslich. Das Ammoniaksalz fällt das *Silbersalz* gelb. Nach *Laurent* enthält die Chlorisamsäure C 50,00 H 2,96. Die Rechnung verlangt C 50,55 H 2,90.

Bichlorisatin und Bichlorisatinsäure.

Bichlorisatin: $N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Chl_2 =$
Bichlorisatinsäure: $N\ C_{16}\ H_4\ O_5\ Chl_2$.

§. 1081. *Bichlorisatin* $N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Chl_2 = N\ C_{16} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Chl_2 \end{matrix}\right. O_4$

---

und nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit Ammoniak scheidet sich Chlorisatin aus. In der Lösung bleibt wahrscheinlich Imachlorisatin und kann durch Säure gefällt werden.

(Laurent). Darstellung und Eigenschaften. Die weingeistige Lösung, aus welcher das Chlorisatin herauskrystallisirt ist (s. Chlorisatin, *Darstellung* 1), gibt nach dem Verdunsten Krystalle von Bichlorisatin, welche durch Auflösen in schwachem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt und vom beigemengten Chlorisatin befreit werden. Aus Weingeist krystallisirt das Bichlorisatin in Morgen-rothen, glänzenden Nadeln; in seinen Eigenschaften kommt es fast ganz mit dem Chlorisatin überein, nur ist es leichter in Wasser und Weingeist löslich. 100 Theile Weingeist lösen bei 14⁰ 3,4 Theile Bichlorisatin auf. Es unterscheidet sich vom Chlorisatin auch durch sein Verhalten zum Bleioxyd. Es besteht aus:

$N\,C_{16}\,H_3\,O_4\,Chl_2$.

100 Theile: C 44,4 H 1,3.

Gefunden: C 44,5 H 1,63 (Erdmann.)

„ C 44,82 H 1,52 (Erdmann.)

§. 1082. *Zersetzungen und Verbindungen.* 1) Gegen die *Wärme, Salpetersäure*, das *Chlor* und *Ammoniak* verhält sich das Bichlorisatin genau wie das Chlorisatin.

2) Mit *Schwefelammonium* zusammengebracht, bildet sich *Bichlorisatyd.*

3) *Kali* löst das Bichlorisatin mit tiefrother Farbe auf. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, die Auflösung wird blassgelb und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von gelben, glänzenden Krystallschuppen, welche aus *bichlorisatinsaurem Kali* bestehen *(Erdmann)*. Wird das Bichlorisatin mit Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, so geht zweifach *Chloranilin* $= N\,C_{12}\,H_5\,Chl_2$ über *(Hoffmann)*.

Wird Bichlorisatin mit *reinem Kali*, welches mit ein wenig Wasser-freiem Weingeist befeuchtet ist, gelinder erwärmt, so bildet sich nach *Laurent* eine rothe Lösung, welches sich nach einigen Augenblicken in einen schwarz-violetten Brei, welcher aus *Bichlorisatin* und *Kali* besteht, verwandelt. Die Lösung dieses Salzes gibt mit Silbersalzen einen Hefen-farbigen Niederschlag.

Verbindungen. Bichlorisatin-schwefligsaures Kali. Doppelt schwefligsaures Kali wird mit Bichlorisatin gekocht. Schwach gelb gefärbt, krystallisirt in Nadeln, und ist in kochendem Wasser wenig löslich. Säuren entwickeln schweflige Säure und fällen Bichlorisatin. Es besteht nach *Laurent* aus:

			Gefunden.
1 At.	Bichlorisatin	66,0	
2 „	schweflige Säure	19,6	
1 „	Kali	14,4	14,2
		100,0.	

§. 1083. *Bichlorisatinsäure* $N\,C_{16}\,H_4\,O_5\,Chl = N\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Chl\end{matrix}\right.O_5$ *(Laurent)*. *Bildung, Darstellung und Eigenschaften.* Bichlorisatinsaures Kali, welches durch Auflösen von Bichlorisatin in warmer Kalilösung gebildet wird, wird in der Kälte durch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. *Essigsäure* gibt keinen *Niederschlag*. Die Bichlorisatinsäure wird als gelbes Pulver gefällt. Getrocknet erscheint sie als dunkles, rein gelbes Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

§. 1084. *Verbindungen. Bichlorisatinsaures Ammoniak.* Eine weingeistige Lösung von bichlorisatinsaurem Kali wird mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt. Wird die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung von bichlorisatinsaurem Ammoniak abgedampft, so bildet sich *Bichlorisamid* und Wasser.

Bichlorisatinsaures Kali. Krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in metallisch glänzenden Blättchen oder Nadeln; es ist leicht mit blassgelber Farbe in kaltem Wasser löslich; die concentrirte heiss wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten. Auch in Weingeist, besonders in wässrigem, ist es löslich. Wird das Salz über freiem Feuer erhitzt, so zersetzt es sich plötzlich mit einer Art von Verpuffung, unter Erglimmen und Ausstossen eines gelben Rauches; zurück bleibt Chlorkalium, gemengt mit Kohle. Das Salz enthält 17,10 % Kali und besteht demnach aus gleichen Atomen Säuren und Basis. *Bichlorisatinsaurer Baryt.* Krystallisirt in Gold-gelben, glänzenden Nadeln oder schmalen Blättern. Wird eine concentrirte Kalilösung mit Chlorbaryum vermischt, so fällt ein gelbes Pulver zu Boden. *Erdmann* fand in dem Salz 25,73 % Baryt. Seine Formel ist daher:

$$BaO,\ N\,C_{16}\,H_5\,O_6\,Chl_2.$$

Bichlorisatinsaures Bleioxyd. Das Kalisalz gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, welcher seine Farbe nicht durch Schütteln ändert, wodurch sich das Bichlorisatin vom Chlorisatin unterscheidet; es besteht ebenfalls aus gleichen Atomen Basis und Säure. *Bichlorisatinsaures Kupferoxyd.* Das Kalisalz gibt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen voluminösen Niederschlag, welcher im Momente der Fällung die Farbe des Eisenoxydhydrats hat; derselbe wird in wenigen Augenblicken

flockig und blass grünlich-gelb; zuletzt nimmt er eine sehr schöne, Carmin-rothe Farbe an und fällt als schweres, körniges Pulver in der Flüssigkeit zu Boden. Diese Farbenänderung wird durch eine Krystallisation bedingt. Mit einem harten Körper gedrückt, erscheint das rothe Salz Gold-glänzend. Das Salz enthält nach *Erdmann* 15,25 % Kupferoxyd und entspricht der Formel: $Cu O, N C_{16} H_5 O_6$. *Bichlorisatinsaures Silberoxyd.* Aus der heissen wässrigen Lösung schiesst das Salz in Büschel-förmig vereinigten Nadeln von gelber Farbe an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Masse unter Sublimation von Bichlorisatin. Als Rückstand bleibt Kohle, metallisches Silber und Chlorsilber. Es entspricht der Formel: $Ag O, N C_{16} H_5 O_6$ und enthält 34,11 % Silberoxyd.

Bichlorindin, Bichlorisatyd, Bichlorisamid und Bichlorisamsäure.

Bichlorindin:	$N C_{16} H_4 O_3 Chl_2$ oder: $N C_{16} H_4 O_2 Chl_2$ (?).
Bichlorisatyd:	$N C_{16} H_4 O_4 Chl_2$.
Bichlorisatydsäure:	$N C_{16} H_5 O_5 Chl_2$.
Bichlorisamid:	$N H_2, N C_{16} H_3 O_2 Chl_2$ (?).
Bichlorisamsäure:	$(N H_2, N C_{16} H_3 O_2 Chl_2) + N C_{16} H_3 O_4 Chl_2$ (?).

§. 1085. *Bichlorisatyd* $N C_{16} H_4 O_4 Chl_2 = N C_{16} \begin{cases} H_4 \\ Chl_2 \end{cases} O_4$ (*Laurent*). *Darstellung und Eigenschaften.* Das Bichlorisatyd bildet sich durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Chlorisatin, und wird wie das Chlorisatyd gewonnen, mit dem es in seinen Eigenschaften ganz übereinkommt. Beim Erhitzen zerfällt es in *Bichlorisatin*, *Bichlorindin* und *Wasser*. Wird es in warmer Kalilauge gelöst, so scheidet sich aus der gelben Lösung *bichlorisatydsaures Kali* in gelben glänzenden Schuppen aus. In der von dem Salze abfiltrirten Flüssigkeit bewirkt Salzsäure in der Kälte einen schmutzig gelben Niederschlag, der sich grösstentheils in heissem Wasser löst; beim Erkalten der heissen Lösung scheiden sich röthlich-gelbe Flocken aus, während die Flüssigkeit Orange-farbig bleibt; das in heissem Wasser unlösliche ist *Bichlorindin*. Die, von dem durch Salzsäure erzeugten Niederschlag, abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen dunkel-orange und nach dem Erkalten scheidet sich Bichlorisatin aus. Das Bichlorisatyd besteht nach *Erdmann* aus:

$N C_{16} H_4 O_4 Chl_2$.		
100 Theile:	C 44,0	H 1,8.
Gefunden:	C 44,70	H 2,16.

§. 1086. *Bichlorisatydsäure* $N C_{16} H_5 O_5 Chl_2 = N C_{16} \begin{cases} H_5 \\ Chl_2 \end{cases} O_5$ (*Laurent*). *Darstellung.* Bichlorisatydsaures Kali, welches sich aus

der warmen Lösung des Bichlorisatyds in Kalilauge beim Erkalten ausscheidet, wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Auch Essigsäure bewirkt eine Fällung, wodurch sich die Bichlorisatydsäure von der Bichlorisatinsäure unterscheidet.

Eigenschaften und Verbindungen. Sie löst sich ohne Zersetzung in kochendem Wasser. Das *Kalisalz* gleicht sehr dem bichlorisatinsauren Kali, krystallisirt sehr leicht, und ist in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung gibt mit *essigsaurem Bleioxyd* einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, und sich nach dem Erkalten Pulver-förmig ausscheidet. *Schwefelsaures Kupferoxyd* gibt einen braungelben, flockigen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag, in dem sich nach einiger Zeit rothe Punkte zeigen. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt eine hellgelbe Fällung. *Chlorbaryum* bringt erst nach einiger Zeit einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich in der siedenden Flüssigkeit auflöst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus.

Bichlorindin (§. 1085) gleicht dem Chlorindin. Es wird durch Kochen mit Weingeist gereinigt.

§. 1087. *Bichlorisamid* $N H_2, N C_{16} H_2 O_2 Chl_2$ (?). Bildet sich während des Abdampfens des bichlorisatinsauren Ammoniaks. Ein gelbes Pulver, welches durch Kochen mit gewöhnlichem Weingeist in *bichlorisamsaures Ammoniak* übergeht.

Bromisatin und Bibromisatin.

Bromisatin:	$N C_{16} H_4 O_4 Br$.
Bibromisatin:	$N C_{16} H_3 O_4 Br_2$.
Bibromisatinsäure:	$N C_{16} H_4 O_5 Br_2$.

§. 1088. *Bromisatin* $N C_{16} H_4 O_4 Br = N C_{16} \left\{\begin{matrix} Br \\ H_4 \end{matrix}\right. O_4$. *Bildung und Darstellung.* Beide Verbindungen wurden von *Erdmann* entdeckt; sie bilden sich durch Einwirkung von Brom auf Indigblau und Isatin. Nach *Hoffmann* wird das Bromisatin am leichtesten erhalten, wenn eine wässrige Lösung von Brom mit Isatin geschüttelt wird; selbst im Sonnenlichte bildet sich nur Bromisatin. Es kommt in allen Eigenschaften mit dem Chlorisatin überein, und gibt, mit *Kali* behandelt, *bromisatinsaures* Kali. Es besteht aus:

	$N C_{16} H_4 O_4 Br$.		
100 Theile:	C 42,41	H 1,78.	
Gefunden:	C 42,45	H 2,12	(*Hoffmann*.)
„	C 42,51	H 2,10	

Wird das Bromisatin mit Kalihydrat erhitzt, so geht Bromanilin über (*Hoffmann*).

§. 1089. *Bibromisatin* $N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Br_2$. Wird am besten erhalten durch Einwirkung von reinem Brom auf Isatin. Es gleicht in allen Eigenschaften dem Bichlorisatin, nur besitzt es noch eine glänzendere Orangenfarbe. Es besteht aus:

$N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Br_2$.			
100 Theile:	C 44,4	H 1,3.	
Gefunden:	C 44,5	H 1,63	(Erdmann.)
,,	C 44,82	H 1,53	

Zersetzungen und Verbindungen. Wird das Bibromisatin in einem Kolben mit Weingeist und ein wenig Ammoniak gelinde erwärmt, so entsteht nach 10—15 Minuten eine Rosen-rothe Lösung, während sich zugleich Bibrom-Imasatin absetzt. Wird die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so entsteht ein Carmin-rother Niederschlag, welchen *Laurent* *Bibrom-Carmindin* genannt hat.

Bibromisatin-Kali. In eine warme Auflösung von Bibromisatin in Wasser-freiem Weingeist wird eine ebenfalls warme Lösung von Kali in Weingeist gebracht. Es krystallisirt in schwarzen Flittern, die im durchfallenden Lichte blau erscheinen. Wird eine alkalische Lösung von Bibromisatin mit einer *ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd* behandelt, so entsteht ein Niederschlag, welcher 24 % Silber enthält, und wahrscheinlich *Bibromisatin-Ammoniak-Silberoxyd* ist (*Laurent*).

§. 1090. *Bibromisatinsäure* $N\ C_{16}\ H_4\ O_5\ Br_2$. *Bildung und Darstellung.* Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf. Die Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit, besonders schnell in der Wärme. Säuren schlagen dann aus der Lösung Bibromisatinsäure als gelbes Pulver nieder, welches aber schon während des Trocknens in Wasser und Bibromisatin zerfällt.

Bibromisatinsaures Kali. Wird leicht in Stroh-gelben, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist schwerer löslich, als das bichlorisatinsaure Kali. Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* gibt es einen gelbbraunen gelatinösen Niederschlag, welcher sich nach einigen Augenblicken grünlich-gelb färbt und flockig wird. Nach längerem Stehen wird er körnig und nimmt eine Blut-rothe Farbe an. Beim Erhitzen erfolgt die Umänderung augenblicklich. *Salpetersaures Silberoxyd* gibt einen gelben, körnigen Niederschlag, der sich beim Sieden löst und sich nach dem Erkalten krystallinisch ausscheidet. *Essigsaures Bleioxyd* gibt einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der sich ebenfalls beim Sieden löst, und sich in rothbraunen Körnern absetzt. *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* geben gelbe, in

siedendem Wasser lösliche Niederschläge; nach dem Erkalten bilden sich Krystalle.

§. 1091. *Bibromisatyd* N C_{16} H_4 O_4 Br_2. Wird wie das Chlorisatyd erhalten und gleicht ganz dem Bichlorisatyd. Es zerfällt beim Erhitzen in *Wasser*, *Bibromisatin* und *Bibromindin*, welches tief schwarzroth und in Weingeist etwas löslich ist.

Indelibrom N_3 C_{32} H_8 O_8 Br_4. Das Produkt, welches durch Einwirkung von Brom auf Isamsäure entsteht (§. 1064), wird durch kochenden Weingeist und Aether gereinigt. Es bleibt ein gelbes, in Wasser unlösliches, und in Weingeist und Aether fast unlösliches Pulver, welches in hoher Temperatur schmilzt, und nach dem Erkalten Nadel-förmig krystallisirt. Es ist nur theilweise sublimirbar. Weingeistige Lösungen von *Kali* und *Ammoniak* sind selbst in der Siedhitze *ohne* Wirkung auf das Indelibrom. *Laurent* fand es zusammengesetzt aus:

				Gefunden.
32	At.	Kohlenstoff	35,50	35,15
8	,,	Wasserstoff	1,48	1,47
8	,,	Sauerstoff	11,82	
4	,,	Brom	43,30	
3	,,	Stickstoff	7,90	8,40
			100,00.	

$$= \frac{\begin{array}{l} \text{N H}, \quad \text{N } C_{16} H_3 Br_2 O_4 \\ + \quad\quad\quad \text{N } C_{16} H_3 Br_2 O_4 \end{array}}{} = \text{N H}, 2 (\text{N } C_{16} H_3 Br_2 O_4).$$

Bibrom-Carmindin N_7 C_{64} H_{15} O_{10} Br_8 (?). Ein dem schönsten Carmin ähnliches Pulver, welches durch Auflösen in Aether gereinigt werden kann. Es ist leichter in Aether als in Weingeist löslich. In Kali und Ammoniak ist die Verbindung auch in der Siedhitze unlöslich. Wird sie mit einer weingeistigen Kalilauge erhitzt, so wird die Lösung bald gelb. Säuren geben nun einen gelben, in Aether löslichen Niederschlag. *Laurent* fand in dem Bibrom-Carmindin. C 32,10 H 1,65 O 8,20.

---

§. 1092. *Zusammenstellung der Verbindungen, welche aus dem Indigblau hervorgehen.*

Indigblau	N C_{16} H_5 O_2.
Indigblauschwefelsäure	(N C_{16} H_5 O_2, S O_3), S O_3.
Sulfindigblauschwefelsäure	N C_{16} H_4 O_2 $\left\{\begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix}\right.$, S O_3.
Indigweiss	N C_{16} H_6 O_2.
Isatin	N C_{16} H_5 O_4 = N C_{16} H_4 O_3 + H O.
Isatinschweflige Säure	N C_{16} H_5 O_4, 2 S O_2.

Indin	$N\ C_{16}\ H_6\ O_2$.
Isaten	$N\ C_{16}\ H_6\ O_3$.
Isatenschwefelsäure	$N\ C_{16}\ H_6\ O_3 \left\{\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\right.,\ S\ O_3$.
Hydrindin	$\left\{\begin{matrix} N\ C_{16}\ H_6\ O_2 \\ N\ C_{16}\ H_6\ O_3 \end{matrix}\right\} H = N_2\ C_{32}\ H_{13}\ O_5$.
Isatyd	$N\ C_{16}\ H_6\ O_4$.
Sulfisatin	$N\ C_{16}\ H_6 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}\right.$.
Sulfisatyd	$N\ C_{16}\ H_6 \left\{\begin{matrix} O_3 \\ S \end{matrix}\right.$.
Isatinsäure	$N\ C_{16}\ H_6\ O_5$.
Isatydsäure	$N\ C_{16}\ H_7\ O_5$.

Nitrindin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_3,\ N\ O_4$.

Amid- und Imidverbindungen des Isatins.

Imasatin	$N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2$.
Imasetin	$(N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2),\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4$.
Isatimid	$2\ (N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2),\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4$.
Isatilin	$(N\ H,\ 2\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3),\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4$.
Imasatin	$N\ H_2,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3$.
Isamsäure	$(N\ H_2,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3),\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4$.
Amasatin	$\left\{\begin{matrix} 2\ (N\ H,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_2) + N\ H_3,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4 \\ (H\ H,\ 2\ N\ C_{16}\ H_5\ O_3) + N\ H_3,\ N\ C_{16}\ H_5\ O_4 \end{matrix}\right\}$

Chlor- und Bromverbindungen.

Chlorisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl$.	Bromisatin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Br$.
Chlorindin	$N\ C_{16}\ H_5\ O_3\ Chl$.	Bromindin	$N\ C_{16}\ H_3\ O_3\ Br$.
Chlorisatyd	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4\ Chl$.	Bromisatyd	$N\ C_{16}\ H_5\ O_4\ Br$.
Chlorisatinsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Chl$.	Bromisatinsäure	$N\ C_{26}\ H_5\ O_5\ Br$.
Chlorisatydsäure	$N\ C_{16}\ H_6\ O_5\ Chl$.	Bromisatydsäure	$N\ C_{16}\ H_6\ O_5\ Br$.

Bichlorisatin	$N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Chl_2$.	Bibromisatin	$N\ C_{16}\ H_3\ O_4\ Br_2$.
Bichlorindin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_3\ Chl_2$.	Bibromindin	$N\ C_{16}\ H_4\ O_3\ Br_2$.
Bichlorisatyd	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Chl_2$.	Bibromisatyd	$N\ C_{16}\ H_4\ O_4\ Br_2$.
Bichlorisatinsäure	$N\ C_{16}\ H_4\ O_5\ Chl_2$.	Bibromisatinsäure	$N\ C_{16}\ H_4\ O_5\ Br_2$.
Bichlorisatydsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Chl_2$.	Bibromisatydsäure	$N\ C_{16}\ H_5\ O_5\ Br_2$.

Amid- und Imidverbindungen des Chlor- und Bromisatins.

Imachlorisaten	$NH, N C_{16} H_4 O_2 Chl$.	
Imachlorisatin	$(NH, N C_{16} H_4 O_2 Chl)$,	$N C_{16} H_4 O_4 Chl$.
Chlorisamid	$NH_2, N C_{16} H_4 O_3 Chl$.	
Chlorisamsäure	$(NH_2, N C_{16} H_4 O_3 Chl)$,	$N C_{16} H_4 O_4 Chl$.
Bichlorisamid	$NH_2, N C_{16} H_3 O_2 Chl_2$.	
Bichlorisamsäure	$(NH_2, N C_{16} H_3 O_2 Chl_2)$,	$N C_{16} H_3 O_4 Chl_2$.

Indelibrom	$(NH_2, N C_{16} H_3 O_4 Br_2), N C_{16} H_3 O_4 Br_2$.
Bibromcarmindin	$\left\{ \begin{array}{l} 2\,(NH, N C_{16} H_3 O_2 Br_2) \\ + NH, 2\,N C_{16} H_3 O_2 Br_2) \end{array} \right\} = N_7 C_{64} H_{15} O_{10} Br_8$.

Das Indigweiss verhält sich zum Indigblau, wie das Isatyd zum Isatin, die Isatydsäure zur Isatinsäure etc.

Indigblau	$N C_{16} H_5 O_2$.
Indigweiss	$N C_{16} H_5 O_2 + H$.
Isatin	$N C_{16} H_5 O_4$.
Isatyd	$N C_{16} H_5 O_4 + H$.
Isatinsäure	$N C_{16} H_6 O_5$.
Isatydsäure	$N C_{16} H_6 O_5 + H$.

u. s. w.

§. 1093. Ich lasse nun noch die Namen und Formeln folgen, welche *Berzelius* den Verbindungen gegeben, welche aus dem Indigo entstehen. Die abgeleiteten Radical-Namen sind aus Inden und dem Namen der Farbe der Verbindung gebildet; so geben: Rosa, πυῤῥός, πόλιος, Rosinden, Pyrrinden, Polinden etc.

Radical:	*Inden*	$= N C_{16} H_5 = I\nu$.
„	*Isaten*	$= N C_{16} H_{\dot{6}} = I\sigma$.
Oxyde: Indenoxydul	$I\nu\ O_2$	= Indigblau.
Indenoxyd	$I\nu\ O_4$	= Isatyd.
Isatenoxydul	$I\sigma\ O_2$	= Indigweiss.
Isatenoxyd	$I\sigma\ O_4$	= Isatyd.
Isatensäure	$I\sigma\ O_5$	= Isatinsäure.
Isatenoxydsulfuret	$I\sigma\ O_4 + I\sigma . S_4$	= Sulfisatin.

Radical:	*Rosinden*	$= N_2\ C_{32}\ H_{12}$	$= P\sigma$.
,,	*Rubindin*	$= N_3\ C_{32}\ H_{12}$	$= P\beta$.
,,	*Polinden*	$= N_3\ C_{32}\ H_{11}$	$= \Pi\lambda$.
,,	*Xanthinden*	$= N_2\ C_{32}\ H_{13}$	$= \Xi\vartheta$.

Rosindenoxyd	$P\sigma\ O_4$	= Indin.
Rubidensäure	$P\beta\ O_7$	= Isamsäure.
Polindenoyd	$\Pi\lambda\ O_6$	= Imasatin.
Xanthindenoxyd	$\Xi\vartheta\ O_7$	= Hydrindin.

Radical:	*Porrinden*	$= N\ C_{16}\ H_4$	$= \Pi\varrho$.
,,	*Fulviden*	$= N\ C_{16}\ H_3$	$= \varphi$.

Chlorüre:	Basisch unterchlorigsaures Indensesquioxydul	$I\nu\ O_4 + Chl\ O$	= Chlorisatydsäure.
	Indenoxydul-Chlorigesäure	$I\nu\ O_2 + Chl\ O_3$	= Chlorisatinsäure.
	Unterchlorigsaures Porrindenoxydul	$\Pi\varrho\ O_2 + 2\ Chl\ O$	= Chlorisatyd.
	Salpetersaures Porrindenoxydul	$\Pi\varrho\ O_2 + N\ O_5$	= Nitrindin.
	Porrindenoxydul-Amid	$\Pi\varrho\ O_2 + N\ H_2$	= Imasatin.
	Basisch unterchlorigsaures Porrindensesquioxydul	$\Pi\varrho\ O_3 + Chl\ O$	= Chlorisatin.
	Porrinden-Chlorsäure	$\Pi\varrho\ Chl_2 + Chl\ O_5$	= Bichlorisatinsäure.
	Unterchlorigsaures Fulvidenoxydul	$\varphi + 2\ Chl\ O$	= Bichlorisatin.

u. s. w.

Chlorophyll.

Blattgrün.

$N\ C_{18}\ H_9\ O_8$.

Atomgewicht: H = 1 . 195. O = 100 . 2437,5.

100 Theile:	N 7,19	C 55,81	H 4,55	O 32,45	C = 6,13.
Gefunden:	N 6,68	C 55,51	H 4,82	O 32,99	

Berzelius: Annal. der Pharmaz. 27; 296.
Preisser: Erdm. und March. Journal 32; 162.
Mulder: ibid. 33; 478.

§. 1094. *Vorkommen.* Die Gräser und Blätter der Bäume und Sträucher verdanken ihre grüne Farbe einem eigenthümlichen Farbstoff, den sie nur in sehr geringer Menge enthalten, und Chlorophyll oder Blattgrün genannt wird. Derselbe war der Gegenstand der Untersuchungen von *Prout, Vauquelin, Pelletier* und *Caventou, Macaire-Princep;* diese Chemiker haben aber das Blattgrün immer in Verbindung mit einem Wachs-artigen Körper untersucht; erst *Berzelius* hat das Chlorophyll rein dargestellt, und einer genauen Untersuchung unterworfen. *Berzelius* zeigte, dass das Blattgrün der frischen Blätter etwas verschieden ist von dem der trockenen. Er hat das Chlorophyll in 3 verschiedenen Modificationen erhalten. *Mulder* analysirte das Blattgrün der frischen Pappelblätter. Nach *Preisser* entsteht das Blattgrün durch Oxydation einer Farb-losen Flüssigkeit; werden grüne Blätter zerstampft und wird der ausgepresste und filtrirte Saft mit Bleioxydhydrat behandelt, so wird der grüne Farbstoff der Lösung vollständig entzogen. Durch Zersetzung der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff wird eine Farb-lose Lösung erhalten, aus welcher an der Luft, besonders im Sonnenlichte, sich grüne Flocken ausscheiden. Diese Reaction auf Blattgrün wurde schon früher von *Berzelius* beobachtet; in dieser Beziehung schliesst sich das Chlorophyll an das Indigblau an. Aus dem Blattgrün entstehen ohne Zweifel das *Xanthophyll* und *Erythrophyll.* (Ueber die physiologische Bedeutung des Chlorophylls vergl. man §. 12 und *Mulder:* physiolog. Chemie S. 271.)

§. 1095. *Chlorophyll der frischen Blätter. Darstellung.* Die zerquetschten, frischen Blätter *) werden mehrmalen mit Aether extrahirt, und der Aether auf dem Wasserbade grösstentheils verdunstet. Der Absatz, welcher sich gebildet, wird von der

*) *Berzelius* benutzte die Blätter des Maulbeerbaums (Sorbus oder Crataegus Avia).

Flüssigkeit getrennt, dann getrocknet und so lange mit Wasserfreiem Weingeist ausgewaschen, als derselbe noch dunkelgrün gefärbt wird (der Rückstand wird mit der abgegossenen Flüssigkeit vermischt, und das Ganze gemeinschaftlich eingetrocknet. Man vergl. Chlorophyll von Pyrus avia). Die weingeistige Lösung wird zur Trockniss verdunstet, und der Rückstand mit starker Salzsäure übergossen. Die grün gefärbte, salzsaure Lösung wird filtrirt, und so lange mit Wasser vermischt, bis kein Niederschlag von Chlorophyll mehr entsteht, und derselbe einigemal mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird in starker Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Blattgrün aus der Lösung durch Essigsäure präcipitirt und getrocknet.

§. 1096. *Eigenschaften.* Nach dem Trocknen erscheint das Chlorophyll als eine dunkelgrüne, erdige Masse, welche ein Gras-grünes Pulver gibt. Es schmilzt noch nicht bei 200°, und ist unlöslich in Wasser. In Weingeist hingegen löst es sich im feuchten Zustande, aber auch nur in geringer Menge auf; die Lösung hat eine Gras-grüne Farbe; das trockne Chlorophyll ist in Weingeist schwieriger löslich, und die Lösung hat einen Stich ins Blaue, sie nimmt aber während des Abdampfens eine grüne Farbe an. Zum Aether verhält es sich, wie zum Weingeist; auch in fetten Oelen und Terpentinöl ist es mit grüner Farbe löslich.

§. 1097. *Zersetzungen.* 1) Wird das Blattgrün der trocknen Destillation unterworfen, so fängt es nicht eher zu schmelzen an, als bis es sich zersetzt; dabei geht ein Farb-loses Oel, ferner ein rothes, nicht krystallinisches Sublimat und ein dunkel gefärbtes Oel über, während eine poröse, leicht zerreibliche Kohle zurückbleibt.

2) Wird die ätherische Lösung des Chlorophylls längere Zeit dem *Licht* ausgesetzt, so wird sie gelb, und hinterlässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher ganz mit dem *Xanthophyll* übereinkommt. *Schwefelwasserstoff* reagirt nicht auf die salzsaure und alkalische Lösung. Wird hingegen die *salzsaure* Lösung bei abgehaltener Luft mit wenig *Zink* in Berührung gebracht, so verschwindet die grüne Farbe vollständig und wird gelb. Die gelbe Lösung nimmt beim Verdunsten auf dem Wasserbade wieder eine grüne Farbe an.

§. 1098. *Verhalten des Chlorophylls zu den Säuren. Salpetersäure* löst das Chlorophyll in der Kälte nur in geringer Menge auf. Sowohl die Auflösung, als der nicht gelöste Theil besitzen eine gelbe Farbe. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es mit prächtig grüner Farbe gelöst; an der Luft nimmt die

Lösung Wasser auf, wodurch das Blattgrün gefällt wird. In der Wärme findet unter Entwicklung von schwefliger Säure Zersetzung statt. *Salzsäure* von 1,14 spez. Gew. löst das Chlorophyll mit tief Schmaragd-grüner Farbe. Beim Auflösen in Salzsäure bleibt gewöhnlich etwas Xanthophyll zurück. *Chlor* färbt die grüne Lösung zuerst gelb, worauf Entfärbung unter Abscheidung eines weissen Körpers eintritt. Aus der *salzsauren* Lösung kann das Chlorophyll durch ein Stück Marmor vollständig gefällt werden. Nach dem Verdunsten der salzsauren Lösung bleibt das Chlorophyll unverändert zurück. Von *concentrirter Essigsäure* wird in der Kälte nur wenig Chlorophyll gelöst; siedende nimmt mehr auf, und nach dem Erkalten schlägt sich der grösste Theil wieder nieder.

Verhalten gegen Basen. Das noch feuchte Blattgrün wird von *kohlensauren und reinen Alkalien* mit schön grüner Farbe gelöst; das trockne hinterlässt beim Auflösen in reinem Kali ein dunkles Pulver. Essigsäure schlägt es aus der alkalischen Lösung in grossen Flocken nieder, welche bei durchfallendem Lichte eine Schmaragd-grüne Farbe haben. Die Lösung des getrockneten Blattgrüns in kohlensaurem Kali und in Ammoniak hat eine hässliche Farbe. Wird die Lösung in reinem Kali abgedampft, so scheidet sich bei einer bestimmten Concentration das *Chlorophyll-Kali* aus. Dasselbe ist in reinem Wasser mit schön grüner Farbe löslich. Die Lösung in *Ammoniak* hinterlässt nach dem Verdunsten reines Chlorophyll. *Kalk- und Barytwasser* bewirken voluminöse, hellgrüne Niederschläge, die auf dem Filter, im Verhältniss als sie Kohlensäure anziehen, dunkelgrün werden. Eine Lösung von *Alaun* gibt mit Chlorophyll-Kali einen schön grünen Niederschlag. Wird zu der weingeistigen Chlorophyll-Lösung *Bleizucker-Lösung* gebracht, so entsteht ein Gras-grüner Niederschlag, welcher durch Kochen mit kohlensaurem Kali nur theilweise zersetzt wird. Das trockne Blattgrün gibt in Weingeist gelöst mit Bleizucker einen dunkeln Niederschlag; durch Kochen mit kohlensaurem Kali wird demselben aber wieder frisches Chlorophyll entzogen.

§. 1099. *Chlorophyll der trocknen Blätter. Darstellung und Eigenschaften.* In diese Modification geht das frische Chlorophyll schon durch Behandlung mit Weingeist über, und sie kann aus den grünen, trockenen Blättern auf die gleiche Weise, wie das erstere erhalten werden. (Auch die eingetrocknete Masse, welche bei der Darstellung des frischen Chlorophylls nach dem Auslaugen mit Weingeist zurückbleibt, enthält das Blattgrün in dieser Modification.) Wird dieselbe in Aether gelöst, die Lösung mit rauchender Salzsäure vermischt, und die vom

Aether getrennte und filtrirte salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt und mit etwas Marmor in Berührung gebracht, so wird Chlorophyll gefällt, welches aber ein Gemenge der 2ten und 3ten Modification ist. Salzsäure löst die 2te auf, während die 3te als dunkle Masse zurückbleibt. Diese Modification kommt mit der vorigen in fast allen Beziehungen überein. *Alkalien* lösen es aus den lang getrockneten Blättern mit schmutzig grüner Farbe auf. Die Lösungen in Weingeist und Aether sind mehr blau, sich ins Purpurne ziehend, als grün. *Salzsäure* löst es mit prächtig Schmaragd-grüner Farbe auf, und die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt, wodurch es sich wesentlich von dem frischen Chlorophyll unterscheidet. Durch Sättigen der Lösung mit Marmor wird es aber vollständig gefällt. Werden die trocknen Blätter mit Salzsäure von 1,14 spez. Gewicht behandelt, so wird eine schöne, grüne Lösung gewonnen; Wasser schlägt aus derselben das Chlorophyll, welches sich aber, wenn es mit Wasser ausgewaschen wird, wieder löst.

§. 1100. *Chlorophyll der Blätter von Pyrus Avia* und andern dunkel gefärbten Blättern. Diese Modification befindet sich neben der 2ten in den getrockneten Blättern. Es bleibt, wie in §. 1095 angegeben ist, bei der Behandlung mit Salzsäure zurück. Es erscheint im getrockneten Zustande schwarz und spröde, und lässt sich leicht pulvern; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und lässt sich dann wie Wachs Kneten. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether, so wie in Alkalien mit tief grüner Farbe. In seinen übrigen Verhältnissen gleicht es der ersten Modification.

Die 1ste Modification löst sich in kochender Essigsäure mit Apfelgrüner, die 2te mit Indig-blauer und die 3te mit fast braun-grüner Farbe; beim Erkalten scheiden sie sich mit gleicher Farbe aus. *Berzelius* glaubt, dass alle Blätter eines grossen Baumes kaum 10 Gran Chlorophyll enthalten. Die verschiedenen Nüançen des Grüns bei den Blättern von verschiedenen Arten werden nicht alle durch die verschiedenen Modificationen des Chlorophylls hervorgebracht, sondern auch durch das Xanthophyll, von dem sie eine beträchtliche Quantität enthalten.

§. 1101. *Anwendung der Farbstoffe.*

Die Farbstoffe werden technisch zur Darstellung der sogenannten *Lackfarben* und in der *Färbekunst* benutzt. Die letztere hat den Zweck, die Farbstoffe mit der vegetabilischen und thierischen Faser so zu verbinden, dass sie selbst eine Färbung erlangt, deren Dauerhaftigkeit jedoch nach der Natur der Farbstoffe sehr verschieden ist. Ausser den bereits abgehandelten Farbstoffen können zu denselben Zwecken auch gefärbte unorganische Verbindungen und verschiedene Zersetzungsprodukte organischer Stoffe, welche sich durch eine bestimmte Farbe auszeichnen, benutzt werden; so bilden sich z. B. durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe, Polychromsäure und Chrysamminsäure,

Verbindungen, welche sich durch ein bedeutendes tingirendes Vermögen auszeichnen, die aber, dem Plane des Werkes gemäss, erst im 2ten Bande abgehandelt werden konnten. Man vergl. auch §. 691.

§. 1102. *Lackfarben.* Aus der speziellen Betrachtung der Farbstoffe hat sich ergeben, dass sie sämmtlich saure Eigenschaften besitzen (§. 844) und sich mit den alkalischen Erden, den reinen Erden und schweren Metalloxyden zu meistens unlöslichen und verschieden gefärbten Salzen vereinigen, welche, wenn sie in der Malerei Anwendung finden, Lacke oder Lackfarben genannt werden. Die Basen, welche am meisten zur Darstellung der Lackfarben benutzt werden, sind: *Alaunerde, Zinnoxyd* und *Bleioxyd*. Wie in §. 848 mitgetheilt ist, verbinden sich die Farbstoffe mit Bleioxyd, wenn ihre Lösungen in Wasser oder in andern Flüssigkeiten mit Bleioxydhydrat digerirt werden; auf gleiche Weise verhalten sich auch die Hydrate anderer Metalloxyde, so wie die frisch gefällte Alaunerde. In den meisten Fällen werden aber zur Darstellung der Lackfarben nicht die reinen Basen, sondern Salze derselben angewandt, und da die gefärbten Niederschläge sich öfters in freier Säure lösen, so muss, wenn eine vollständige Fällung des gefärbten Salzes erfolgen soll, die frei werdende Säure durch eine alkalische Basis neutralisirt werden. Die meisten Lackfarben werden daher erhalten, indem die Pflanzenstoffe, je nach der Natur der Farbstoffe, entweder 1) bloss mit reinem Wasser ausgezogen, und zu der mit einer verdünnten Pottaschenlösung vermischten Farblösung (Farbbrühe) so lange eine Lösung von Alaun, Bleizucker oder von einem andern Metallsalz gebracht wird, als ein gefärbter Niederschlag entsteht, oder 2) mit einer alkalischen Flüssigkeit extrahirt, und die gelösten Farbstoffe mit den genannten Salzen präcipitirt werden. Die Farbe, welche der Niederschlag erhalten soll, ergibt sich aus dem speziellen Studium der abgehandelten Farbstoffe, bei denen die Färbung der Niederschläge angegeben ist; dieselbe tritt um so reiner hervor, je vollständiger die mit den Farbstoffen in den Pflanzen noch vorkommende Verbindungen, namentlich die Gerbstoffe, vor der Fällung aus der Farblösung abgeschieden wurden.

Zu den *gelben Lackfarben* werden besonders die Beeren von Rhamnus carthartica, infectoria und tinctoria (§. 942), die Rinde von Quercus tinctoria (§. 940), der Orlean, das Gelbholz, der Wau (Reseda luteola) (§. 926) angewandt. Zu den *rothen Lackfarben* werden vorzüglich das Brasilienholz, der Safflor, die Cochenille (Carminlack), der Krapp und das Fernambukholz (Florentinerlack, Kugellack) benutzt. Als *blaue Lackfarbe* dient der sogenannte Indigcarmin (§. 1036). Das bekannte Waschblau oder Neublau ist durch sulfindigblauschwefelsaures Kali, blaugefärbtes Stärkmehl. *Grüne Lackfarben* werden durch Vermischen von Indigcarmin mit gelben Lackfarben erhalten etc.

§. 1103. *Färbekunst.* Sollen die Farbstoffe zum Färben angewandt werden, so müssen sie zuerst in einer Flüssigkeit gelöst, und aus der Lösung auf die zu färbenden Zeuge übertragen werden. Farbstoffe,

welche sich nicht auflösen lassen, können unmittelbar zum Färben nicht angewandt werden. Viele Farbstoffe gehen in Berührung mit reducirenden Stoffen in den Farb-losen und löslichen Zustand über, und erlangen, mit der Luft in Berührung gebracht, unter Absorption von Sauerstoff ihre frühere Farbe wieder. Werden in die Farb-losen Lösungen die zu färbenden Stoffe gebracht, und dieselben, nachdem sie von der Flüssigkeit durchtränkt, im noch feuchten Zustande dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so erfolgt die Oxydation unmittelbar auf dem Zeuge, und der Farbstoff vereinigt sich gleichförmig mit demselben (§. 1041). Sind die gefärbten Verbindungen, welche sich durch Oxydation bilden, in Wasser oder in der Flüssigkeit, in welcher die Farb-lose Verbindung gelöst war, unlöslich, so bleibt der Farbstoff, welcher sich abgeschieden, so innig mit dem Zeuge verbunden, dass er durch Waschen nicht entfernt werden kann. Sind aber die gefärbten Verbindungen in Wasser nicht ganz unlöslich, so wird zwar gleichfalls eine Färbung erfolgen; diese Färbung ist aber weniger innig, und es kann durch öfteres Behandeln mit Wasser den gefärbten Zeugen der Farbstoff nach und nach wieder entzogen werden. Hieraus ergibt sich, dass die Dauerhaftigkeit der Färbung hauptsächlich von der Unlöslichkeit der Farbstoffe in Wasser und den gewöhnlichen Auflösungsmitteln abhängig ist.

Da, wie bei den Lackfarben angegeben wurde, die meisten Farbstoffe mit den Erden und schweren Metalloxyden unlösliche, gefärbte Salze bilden, und die Faser die Fähigkeit besitzt, einige Salze mit schwacher Basis auf die §. 275 angegebene Weise zu sersetzen, und da ferner, wie so eben bemerkt wurde, die Haltbarkeit der Färbung verzüglich dadurch bedingt wird, dass die Farbstoffe in einen unlöslichen Zustand übergeführt werden, so folgt, dass diejenigen Salze, welche mit den Farbstoffen unlösliche Verbindungen bilden können, bei der Färbung eine gleiche Rolle zu spielen vermögen, als der Sauerstoff in dem obengenannten Falle. Wird nämlich der Zeug zuerst in eine dieser Metalllösungen und hierauf in die Farbbrühe gebracht, so bilden sich unmittelbar auf dem Zeuge diese unlöslichen Verbindungen, und bewirken die Färbung desselben. Die Haltbarkeit der Färbung ist, wie sich von selbst versteht, abhängig von der mehr oder weniger vollständigen Unlöslichkeit des gefärbten Salzes. Das Eintauchen der Zeuge in die Salzlösung wird *Beitzen*, und das Salz selbst *Beitzmittel* genannt. Diejenigen Farbstoffe, welche in ihrer Anwendung als Farbstoffe keines Beitzmittels bedürfen, heissen *substantive*, die andern *adjective* Farbstoffe.

Da die Farbstoffe durch den Einfluss der Luft und des Lichts, durch ihre Verbindungen mit Säuren, Basen und Salze etc., oft bedeutende Modificationen in ihrer Farbe erleiden, da ferner nur in seltenen Fällen die reinen Farbstoffe, sondern fast immer die ganzen Pflanzentheile, in welchen dieselbe enthalten, zum Färben benutzt werden, die Farbbrühen daher meistens noch andere organische Verbindungen enthalten, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Färbung

ausüben, so versteht es sich von selbst, dass der Färber mit allen diesen Erscheinungen bekannt, und durch Anwendung zweckdienlicher Reagentien im Stande sein muss, gewisse Modificationen hervorzurufen, andere zu vermeiden, und dass er überhaupt mit dem rohen Material, in welchem der Farbstoff vorkommt, ebenso genau bekannt sein muss, als mit dem reinen Farbstoff selbst.

Die Färbung namentlich der vegetabilischen Faser beruht wohl mehr auf einer Adhäsion, als auf einer chemischen Verbindung. Auch die gewöhnlichen Auflösungen, in welchen keine chemischen Veränderungen des aufgelösten Stoffs wahrzunehmen sind, erfolgen nur durch Adhäsions-Anziehungen. Alle Substanzen, welche zu den aufgelösten Stoffen eine grössere Adhäsion haben, nehmen die letztern auf, wenn sie mit ihren Auflösungen in Berührung gebracht, und um so schneller, je grösser die Oberfläche ist, welche sie darbieten; ganz auf gleiche Weise, wie poröse Kohle organische und unorganische Körper aus dem Wasser aufzunehmen vermag. Ebenso können die von der Kohle aufgenommenen Stoffe derselben wieder entzogen werden, wenn sie mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, welche zu denselben eine stärkere Adhäsion besitzt, als die Kohle. Ein Farbstoff, welcher in Wasser, Säuren, alkalischen Flüssigkeiten etc. ganz unlöslich ist, wird, wenn er auf indirekte Weise mit dem Zeuge verbunden wurde, demselben durch kein Lösungsmittel mehr entzogen werden können; diese Indifferenz wirkt daher auf gleiche Weise, als wenn der Farbstoff durch eine grosse chemische Verwandtschaft mit dem Zeuge verbunden wäre. Unter allen Farbstoffen nimmt in Beziehung auf Indifferenz zu den verschiedenen Auflösungsmitteln das Indigblau den ersten Rang ein; andere sind zwar in Wasser unlöslich, sie wiederstehen aber nicht der Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten, und können daher nicht mit Seife behandelt werden; andere werden in der Farbe verändert, wenn sie mit Säuren in Berührung kommen etc.; daher die Unterscheidung, *ächte* und *unächte* Farben: *haltbare* Farben etc.

Soll eine Färbung erfolgen, so muss:

1) *Der Zeug, welcher gefärbt werden soll, sich im höchsten Grade der Reinheit befinden, d. h., er muss auf das Vollständigste gebleicht sein* (§. 280).
2) *Der Farbstoff in eine Flüssigkeit gelöst sein, und*
3) *der Zeug, für sich, oder unter Mitwirkung von Sauerstoff und Salzen, die Fähigkeit besitzen, den Farbstoff dem Auflösungsmittel zu entziehen.*

Das gewöhnliche Auflösungsmittel für die Farbstoffe ist das Wasser. Die Auflösung oder die Farbbrühe wird theils in der Kälte, theils in der Wärme und in der Siedhitze aus den Pflanzen und Pflanzentheilen gewonnen. Seltener werden alkalische Lösungen zum Extrahiren der Farbstoffe angewandt.

§. 1104. Eine wichtige Anwendung findet die Färbekunst in der

Kattundruckerei, welche die Aufgabe hat, Baumwollenzeuge mit farbigen Mustern zu versehen. Diese locale Färbung kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Sind die Farben *substantiver* Natur, so werden sie, mittelst eines Models, in welchem das Muster eingeschnitten ist, oder auch durch eine gravirte Walze, auf einzelne Stellen des Zeuges aufgetragen. Damit die Farben nicht in einander fliessen, werden sie vor dem Auftragen mit Dextrin, Gummi, Pflanzenschleim oder Stärkekleister verdickt, und das Verdickungsmittel, nachdem sich die Farbe mit dem Zeuge verbunden, durch Waschen mit Wasser wieder entfernt.

Gehören die Farbstoffe zu den *adjectiven*, so wird meistens auf die Stelle des Zeuges, welche das gefärbte Muster enthalten soll, die verdickte Beitze mittelst des Models aufgedruckt. Der mit einer oder mehreren Beitzen versehene Stoff wird getrocknet, das Verdickungsmittel mit Wasser ausgewaschen, und das Färben aus der Farbbrühe auf gewöhnliche Weise vorgenommen. Die Farbe haftet auf dem gebeitzten Stellen, und kann dem nicht gebeitzten Zeuge durch Auswaschen entzogen werden. Oefters werden auch die Farben gemeinschaftlich mit dem Beitzmittel aufgedruckt.

Sehr oft wird die locale Färbung dadurch erreicht, dass der Zeug gleichförmig gefärbt, und die Farbe an einzelnen Stellen durch Aufdrucken eines Aetzmittels, z. B. durch verdickten Chlorkalk oder Chlorwasser wieder zerstört wird. Das Gleiche wird auch erreicht, wenn der Stoff gleichförmig gebeitzt, und dann die Beitze durch Weinsäure, Citronensäure, saures schwefelsaures Kali, theilweise entzogen wird, oder auch, indem vor dem Ausfärben die Stellen, welche nicht gefärbt erscheinen sollen, mit Substanzen bedruckt werden, welche entweder die Farben zerstören, oder doch die Verbindung derselben mit dem Zeuge verhindern. Wird z. B. vor dem Ausfärben aus der Indigküpe der Zeug an einzelnen Stellen mit schwefelsaurem Kupferoxyd bedruckt, so bleiben diese, wegen der chemischen Reaction des Salzes auf dem Farbstoff, ungefärbt. Näher in den praktischen Theil der Färbekunst einzutreten, liegt nicht im Plane des Werkes.

(Gedruckt bei J. J. Ulrich.)